

N° D'ORDRE
55.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

PAR

M. ABRAMOVITCH

Ingénieur-Chimiste (F. S. U. T.)

Licencié en Droit (S. P.)

1^{re} THÈSE

Contribution à l'Étude du chromage électrolytique

2^e THÈSE

Proposition donnée par la Faculté

Soutenues en février, devant la Commission d'examen

MM. L. MEUNIER.....	Président
M. LEMARCHANDS.....	} Examinateurs
CH. FROMAGEOT.....	

CAHORS

IMPRIMERIE TYPOGRAPHIQUE COUESLANT

(personnel intéressé)

1930

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

PAR

M. ABRAMOVITCH

Ingénieur-Chimiste (F. S. U. T.)

Licencié en Droit (S. P.)

1^{re} THÈSE

Contribution à l'Etude du chromage électrolytique

2^e THÈSE

Proposition donnée par la Faculté

Soutenues en février, devant la Commission d'examen

MM. L. MEUNIER.....	<i>Président</i>
M. LEMARCHANDS.....	} <i>Examineurs</i>
CH. FROMAGEOT.....	

CAHORS

IMPRIMERIE TYPOGRAPHIQUE COUESLANT

(personnel intéressé)

1930



UNIVERSITÉ DE LYON - FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. GRIGNARD, O. ✱, ☼ I., ✚, P. N., Membre de l'Institut, *Chimie générale.*

Assesseur

M. KÉHLER, O. ✱, ☼ I., ✚, Correspondant de l'Institut.

Professeurs honoraires

MM. VESSIOT, O. ✱, ☼ I. ;
GÉRARD, O. ✱, ☼ I., ✚ C. ; RIGOLLOT, ✱, ☼ I. ;
VAUTIER, ☼ I. ; LE VASSEUR, ✱, ☼ I. ;
OFFRET, ✱, ☼ I., ✚ ;
COUTURIER, ✱, ☼ I., ✚.

Professeurs titulaires

MM. GRIGNARD, O. ✱, ☼ I., ✚, P. N., Membre de l'Institut, *Chimie générale.*
KÉHLER, O. ✱, ☼ I., ✚, Correspondant de l'Institut, *Zoologie.*
DULAC, ✱, ☼ I., *Calcul différentiel et intégral.*
MASCART, ✱, ☼ I., ✚, *Astronomie physique.*
SIRE, ☼ I., ✚, *Mécanique rationnelle et appliquée.*
MEUNIER, ✱, ☼ I., *Chimie industrielle.*
BEAUVERIE, ✱, ☼ I., ✚, *Botanique.*
THOVERT, ✱, ☼ I., ✚, *Physique.*
CARDOT, ☼, *Physiologie générale et comparée.*
VANEY, ✱, ☼ I., *Zoologie.*
LONGCHAMBON, ✱, ☼, *Minéralogie théorique et appliquée.*
LOCQUIN, ✱, ☼ I., *Chimie générale.*
ROMAN, ☼ I., *Géologie.*

Professeurs titulaires (sans chaire)

MM. DOUIN, ☼, *Botanique.*
DÉJARDIN, ☼, *Physique.*
LEMARCHANDS, ☼ I., *Chimie industrielle.*

Maîtres de conférences

et Chargés de cours complémentaires

MM. EYRAUD, ☼, *Mathématiques.*
AUMÉRAS, *Chimie physique.*
FROMAGEOT, *Chimie agricole.*
BONNET, ☼ I., *Zoologie appliquée et Zootechnie.*
MAYET, ✱, ☼ I., *Anthropologie.*
PELOSSE, ☼ I., *Sériciculture.*
DONCIEUX, ☼ I., *P. C. N. supérieur.*
SEYEWETZ, ✱, ☼ I., *Matières colorantes artificielles.*
Mlle BACHRACH, ☼, *Physiologie.*

Secrétaire

Mme NÉTIEN, ☼.

A MONSIEUR L. MEUNIER

*Chevalier de la Légion d'Honneur,
Professeur titulaire de la Chaire de Chimie Industrielle
de la Faculté des Sciences de Lyon,
Directeur de l'Ecole de Chimie de Lyon
et de l'Ecole Française de Tannerie.*

L'Hommage de ma profonde reconnaissance.

A MONSIEUR M. LEMARCHANDS

*Agrégé de l'Université,
Professeur à la Faculté des Sciences de Lyon,
Professeur à l'Ecole de Chimie,
Professeur à l'Ecole Centrale Lyonnaise.*

L'expression de ma bien vive gratitude.

A MONSIEUR AUGUSTE LUMIÈRE

*Commandeur de la Légion d'Honneur,
Membre de l'Académie des Sciences et de l'Académie
de Médecine.*

Mes bien vifs remerciements.

A MONSIEUR PAUL SABATIER

*Commandeur de la Légion d'honneur,
Doyen de la Faculté des Sciences de Toulouse,
Directeur de l'Institut de Chimie de la Faculté des Sciences
de Toulouse
Membre de l'Académie des Sciences,
Prix Nobel.*

Mes hommages respectueux.

AUX MIENS ET A MES AMIS



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545319_0048

INTRODUCTION

LE CHROMAGE ÉLECTROLYTIQUE

L'étude du chromage électrolytique a pris ces derniers temps une extension assez considérable. Ce nouveau procédé électrochimique poursuit un double but :

- 1) La protection des métaux usuels contre la corrosion ;
- 2) La décoration de certaines pièces de la mécanique mo-

derne.

En effet, le chrome est un métal très dur réfractaire à l'oxydation par l'air, à l'action de beaucoup d'acides. Il jouit en même temps d'un bel éclat métallique rappelant celui du platine. En outre, il ne se ternit pas.

Dans les principaux pays industriels, aussi bien de l'Europe que de l'Amérique, plusieurs auteurs (1) se sont attaqués à la question.

Ainsi, aux Etats-Unis, le « United States Bureau of Engraving and Printing » a commencé en 1925 à chromer des clichés d'après le brevet de Sargent. Dernièrement, les associations s'occupant dans ce pays du chromage ont fusionné en une société portant le nom de « General Motor Corporation » puissamment outillée.

En France, c'est à Paris surtout où le nouveau procédé est mis en valeur. On chrome des pare-chocs et réflecteurs, des phares d'automobiles, des instruments médicaux et ustensiles physiques.

En Angleterre et en Allemagne, on a construit récemment de nombreuses usines de chromage. Dans ce dernier pays, les coutelleries de Solingen s'intéressant tout particulièrement au procédé électrochimique dont il est question.

Il est à remarquer que, pour résoudre le problème, presque tous les expérimentateurs se sont adressés à l'acide chromique.

Les bains généralement employés, à quelques petites modifications près, se résument ainsi :

A) BAIN ACIDE :

Acide chromique	250	gr. par litre
Acide sulfurique	2,5	—

B) BAIN NEUTRE :

Acide chromique	250	gr. par litre
Sulfate chromique	3,3	—

C) BAIN BASIQUE :

Acide chromique	250	gr. par litre
Sulfate de chrome	3,3	—
Carbonate de chrome	5,3	—

Harring et Barrow, dans une étude (2) qu'ils ont faite, affirment en outre qu'au point de vue électrochimique, aucune différence n'existe entre les divers types de bains à base d'acide chromique.

Les caractéristiques générales du mode opératoire actuel sont les suivantes :

a) La température à laquelle on travaille atteint 50° environ.

b) Les anodes sont en plomb ou en fer. Le chrome serait trop cher pour cet usage, d'après l'avis des techniciens. On évite l'épuisement des bains par des additions successives de la matière première au cours de l'électrolyse.

c) Les électrolyseurs sont en fer, en fer doublé de plomb ou en grès.

On se sert de générateurs de 6 à 10 volts ou mieux encore de 18 volts, la densité du courant est de 10 ampères par décimètre-carré généralement. La résistance des bains est très élevée. La durée du chromage est très courte ; quelques minutes ordinairement et dans des cas exceptionnels elle peut atteindre, au maximum, vingt minutes.

Le chromage direct sur le fer ou l'acier est impossible et on a recours au nickel, avec lequel on recouvre d'abord les objets à chromer. Des indications précises sur le coût du nouveau procédé manquent. Il est généralement sept fois plus cher que le nickelage. Il absorbe trente fois (3) plus de force que le nickelage.

L'examen des résultats obtenus demande beaucoup de prudence. Des opinions contradictoires ont été émises à ce sujet. Malheureusement, dans beaucoup de cas, en voulant faire de la réclame commerciale, on a commis trop d'abus. Je renverrai

ici à l'avis de quelques opérateurs connus (4). Ils sont tous d'accord pour souligner les progrès sérieux réalisés dans le chromage électrolytique, mais la question est encore loin d'être résolue. On n'arrive pas à chromer les parties tranchantes des échantillons présentés, ni les creux. Pour les autres parties, le dépôt n'est pas toujours régulier. Le nouveau procédé ne s'applique pas non plus aux pièces exposées aux frottements. Des résultats satisfaisants ont été obtenus avec des objets à contours réguliers. Il est donc évident que le chromage électrolytique n'est pas encore mis au point, et même là où l'on a obtenu des résultats positifs, il ne sert qu'à protéger le nickelage d'une altération prématurée.

Les directeurs de plusieurs maisons de Paris, s'occupant du nouveau procédé, ont bien voulu me confirmer le jugement sur le chromage recueilli dans la littérature technique.

Un examen et une critique préalables du procédé actuel de chromage sont cependant indispensables. Tout d'abord, j'ai été amené à me demander pourquoi l'on avait donné comme électrolyte la préférence à l'acide chromique où le chrome a six valences. Des indications manquent à ce sujet, par contre; deux raisons importantes s'opposent à ce choix.

1) CrO^+ est un anion et non un cation, de sorte que le chrome se transporte au pôle positif sous forme de CrO^+ et non à la cathode sous forme d'ion de chrome bi ou trivalent. Il en résulte que ce n'est qu'après réduction de l'acide chromique en oxyde chromique ou en oxyde chromeux que le chrome étant devenu cation peut apparaître à la cathode.

2) La transformation de l'acide chromique en oxyde chromique ou en oxyde chromeux est une réduction. Si on part de l'acide chromique, elle se fait donc au moyen de l'hydrogène électrolytique et c'est un surplus de trois à quatre Faraday par atome de chrome libéré qu'il faut compter pour obtenir du chrome métallique.

Il n'est guère économique de réduire électrolytiquement l'acide chromique par l'hydrogène. Il est du reste très difficile de concevoir la coexistence dans le même milieu, de l'acide chromique, corps oxydant puissant avec l'oxyde chromeux dont les sels sont très réducteurs.

Le choix de l'acide chromique pourrait peut être s'expliquer par le fait que le composé du chrome obtenu à partir du minerai est précisément le plus oxydé. D'autre part, on a pu le considérer évidemment comme un fort dépolarisant, mais, ainsi que je l'ai dit plus haut, c'est un paradoxe que de songer à l'avoir en présence de sel chromeux.

Ensuite, on est amené à se dire qu'en chromant pendant quelques minutes seulement avec une densité de courant de 10 ampères par dm^2 et un rendement de 90-150%, le

dépôt obtenu est beaucoup trop mince pour servir de protecteur. Un autre gros défaut, et non le moindre, des bains actuels, est la température à laquelle on opère. Les émanations gazeuses provenant de l'électrolyse sont fortement nocives. On est obligé de prendre des mesures spéciales pour évacuer les vapeurs en question. Cela représente une source de frais supplémentaires. Une autre dépense est causée par les installations de chauffage, des serpentins, notamment pour maintenir la température constante.

Le chromage direct des métaux usuels n'étant pas praticable, on a voulu choisir le nickel comme métal support pour le chrome. Il me semble que l'on commet ainsi une double faute :

1) Le nickelage par lui-même présente déjà une opération très délicate et le chromage se trouve singulièrement compliqué de ce fait.

2) L'aspect du nickel et celui du chrome fraîchement déposé, se rapprochant assez l'un de l'autre, on arrive facilement à des confusions fâcheuses.

Il aurait fallu choisir un métal tel qu'il se dépose facilement sur le fer et l'acier sans entraîner de gros frais, tout en « acceptant » le chrome.

Les opérateurs affirment que le nickel « l'accepte » bien, vu sa surtension envers l'hydrogène. Il serait possible, d'autre part, d'après leur avis, de chromer directement sur le fer à cause de l'oxydabilité du dernier métal. Je me réserve de faire à ces sujets quelques remarques au cours du présent travail.

M. le professeur M. Lemarchands a appelé mon attention sur le fait que l'on avait tout intérêt à ne pas employer pour le chromage l'acide chromique, mais les sels chromiques ou chromeux. Il m'a proposé d'étudier à ces fins le sulfate chromique. *A priori* il semble que l'obtention d'un dépôt de chrome à partir des sels de chrome trivalents, ne soit pas impossible. L'étude de ces derniers sels, du sulfate chromique, tout particulièrement, n'a pas été encore approfondie. Les essais de quelques auteurs (5) sont incomplets et ne permettent pas de tirer des conclusions précises.

Le présent travail a été exécuté dans le Laboratoire de Recherches d'Electrochimie de la Faculté des Sciences de l'Université de Lyon.

Qu'il me soit permis d'exprimer ici ma très vive reconnaissance et mes remerciements respectueux au savant professeur M. Meunier, pour l'intérêt qu'il me porte. J'ai été très sensible à l'honneur qu'il m'a fait de m'accueillir dans ses services. Sa constante bienveillance et ses encouragements précieux ne m'ont jamais fait défaut. J'en garderai fidèlement le souvenir.

J'adresse à M. le professeur M. Lemarchands, qui a dirigé mon travail, mes très sincères remerciements et l'expression de mon profond attachement. Il n'a jamais cessé de me prodiguer ses conseils dévoués. Son haut savoir et sa grande amabilité me serviront toujours d'exemples.

J'adresse également, avec mes hommages respectueux, mes bien vifs remerciements au grand érudit Auguste Lumière, ainsi qu'à mon maître vénéré Paul Sabatier, envers qui je me sens tout particulièrement engagé.

Je tiens à faire l'hommage de toute ma gratitude à la France où j'ai toujours trouvé un accueil sans réserves.

PREMIERE PARTIE

ETUDE DE LA THEORIE DU CHROMAGE ÉLECTROLYTIQUE

INTRODUCTION : *Choix de l'électrolyte*

CHAPITRE PREMIER

*La différence de potentiel entre chrome-solution sulfate
chromique et entre chrome-solution sel chromeux.*

INTRODUCTION

CHOIX DE L'ÉLECTROLYTE

Pour les raisons précédemment exposées, je me suis proposé l'obtention du chrome électrolytique à partir de sels de chrome trivalents. J'ai choisi comme sel chromique le sulfate violet $(\text{SO}_4)^3 \text{Cr}^3. 18 \text{H}_2\text{O}$. Ce choix a été déterminé par les considérations suivantes :

1° Le sulfate de chrome violet est un sel qu'on trouve facilement dans le commerce, même sous forme cristallisée pure, tandis qu'il n'en est pas de même du chlorure et du nitrate.

2° Il ne donne pas lieu, comme le chlorure, lors de l'électrolyse, à un anion, qui après décharge fournit un corps aussi actif que le chlore.

3° La constitution chimique de ce sulfate violet représente la forme la plus normale des sels chromiques. Cela permet d'étudier de façon précise les caractéristiques énergétiques de l'ion chrome trivalent.

Restriction imposée par ce choix

Une restriction importante résulte de l'emploi du sulfate de chrome violet comme électrolyte. Il faut opérer à basse température, sinon la transformation du sel violet en sel vert aura lieu. Ce dernier ne présente plus les caractères analytiques d'un sulfate (6). Dans mes essais, je me tenais toujours dans les limites de la température ambiante (18° - 22°).

LA DIFFÉRENCE DE POTENTIEL ENTRE CHROME-SOLUTION SULFATE CHROMIQUE ET ENTRE CHROME-SOLUTION SULFATE CHROMEUX.

La première condition à remplir pour que l'électrolyse d'une solution aqueuse d'un sel quelconque ait lieu, consiste à appliquer entre les deux électrodes une tension minima dite la *tension de décomposition*. Cette dernière varie avec la nature du sel, sa concentration et la température du bain. Il a été établi, d'autre part, que la tension de décomposition d'une solution saline n'est autre que la somme des potentiels existant à la cathode et à l'anode au moment de la décharge des ions respectifs sur les électrodes.

Or Max Le Blanc fut le premier à observer que, dans le cas d'une électrolyse d'une solution saline renfermant plusieurs métaux, le potentiel minimum nécessaire pour déposer un de ces métaux sur la cathode était sensiblement égal au potentiel que le métal en question prenait par rapport à cette solution. Par conséquent, pour connaître le potentiel cathodique qu'exige la décomposition électrolytique d'une solution contenant un seul métal, il suffit de déterminer la différence de potentiel entre le chrome métallique et une solution qui le renferme à l'état d'ion. De même en faisant respectivement des mesures de différence de potentiel entre le chrome métallique et une solution de sulfate chromique violet d'une part et d'autre part de sulfate chromeux, j'avais pour but de connaître les tensions minima d'électrolyse que peuvent exiger à la cathode le dépôt du chrome de ses solutions de sels tri- ou bivalents.

Avant de passer à l'exposé des opérations faites, je veux résumer succinctement la théorie de Nernst qui explique le phénomène de la différence de potentiel.

L'auteur en question, en considérant en 1889 le cas d'une électrode métallique plongée dans la solution d'un de ses sels, a émis l'hypothèse que le métal existe dans l'électrode à l'état de cation. Le métal subit, d'autre part, une pression tendant à faire passer les ions positifs dans la solution. Cette pres-

sion P fut désignée par lui sous le nom de pression de dissolution ou de tension osmotique de dissolution. Elle est de sens contraire à la pression p , de mêmes ions métalliques dans la solution entourant l'électrode. Les cations à la surface de contact de deux phases sont, par conséquent, soumis à deux pressions, l'une (P) ayant pour but de les forcer à passer dans la solution, tandis que l'autre (p) s'y oppose.

Examinons les deux cas où P et p ne sont pas égaux, c'est-à-dire où une modification de l'électrode a lieu. Adressons-nous à cet effet, à la pile Daniell, dans laquelle le zinc plonge dans le sulfate de zinc, le cuivre dans le sulfate de cuivre, les deux solutions étant rigoureusement séparées l'une de l'autre par un diaphragme.

La pratique nous montre que pendant le passage de 96.500 coulombs dans le circuit, un équivalent-gramme de zinc se dissout, tandis qu'un équivalent-gramme de cuivre se dépose sur l'électrode en cuivre. Le courant va du cuivre vers le zinc et la force électromotrice de l'élément en question est d'environ 1,1 volt.

Dans cette pile, P est une fois plus grand que p (cas de zinc plongeant dans le sulfate de zinc) et une deuxième fois, P est plus petit que p (cas de cuivre plongeant dans le sulfate de cuivre).

Comme la pression de dissolution électrolytique du zinc provoque l'émission des ions de zinc, la solution se chargera positivement, tandis que le zinc deviendra négatif, puisqu'il se forme autant d'électricité négative que positive. Mais, comme l'électrode en zinc négative retient dans son voisinage les ions envoyés en solution, il y a formation d'une couche double d'électricité et avec elle *une différence de potentiel entre la solution chargée positivement et le métal qui est négatif*.

La présence de cette différence de potentiel dans le cas où p est plus grand que P , se démontre d'une façon analogue (cas de cuivre qui plonge dans une solution de sulfate de cuivre). En effet, les ions de cuivre déposés à partir de la solution sur l'électrode, chargeront celle-ci positivement, tandis que l'électrolyte deviendra négatif. Ici aussi, il y a attraction entre l'électricité positive et l'électricité négative. Nous devons conclure alors à la formation d'une couche double d'électricité et nécessairement aussi à l'existence *d'une différence de potentiel* entre le métal positif et la solution négative.

La différence de potentiel, négative ou positive, suivant que P est plus grand ou plus petit que p , varie avec la concentration de la solution et représente le travail que doit fournir l'ion par son passage du métal dans la solution, ou, inversement, le travail nécessaire pour le déposer de la solution sur le métal.

Cette théorie est applicable à tous les métaux.

Cependant, dans mon cas, une difficulté se présente. Le chrome métallique envoie-t-il en solution des ions bi ou tri-valents ? Y a-t-il une différence de potentiel chrome-sel chromique et une autre, chrome-sel chromeux ? Nous verrons bientôt ce qu'il faut en penser.

Deux méthodes différentes m'ont servi pour la détermination de la valeur de la différence de potentiel existant entre le chrome et les solutions aqueuses de ses sels.

1° MESURE DIRECTE DE LA DIFFÉRENCE DE POTENTIEL CHROME-SEL CHROMEUX ET CHROME-SEL CHROMIQUE

Cas du sulfate chromique

a) *Mode opératoire* : Après avoir soigneusement nettoyé un fil de cuivre de $0,7 \times 100$ mm., je l'ai recouvert électrolytiquement d'une couche régulière et compacte de chrome (1). Ce fil chromé, qui me servait de cathode, fut mis ensuite dans la solution, après quoi, je procédais à la détermination proposée. J'ai fait les déterminations en question par la méthode d'opposition en utilisant un électromètre capillaire d'Ostwald et en me servant de l'électrode normale à calomel, comme électrode auxiliaire. Les résultats trouvés furent ensuite rapportés à l'électrode normale à hydrogène.

L'appareillage total nécessaire se composait, de :

- 1) un accumulateur de deux volts avec un interrupteur.
- 2) un pont Kohlrausch.
- 3) l'électromètre capillaire d'Ostwald.
- 4) une électrode normale à calomel.
- 5) l'électrode en chrome qui plonge dans la solution de sulfate chromique ou chromeux. Les deux éléments 4) et 5) constituent la pile.
- 6) un élément étalon de Weston de comparaison.

Avec ces appareils, j'ai réalisé le montage classique.

b) *Concentration de l'électrolyte* : La concentration de l'électrolyte joue un rôle important dans la détermination de la différence de potentiel entre un métal et la solution d'un de ses sels. En effet, la solution électrolytique doit permettre de déposer le métal pur sur la cathode. Or, la solution normale de sulfate chromique qui permettrait de mesurer directement le potentiel électrolytique chrome-solution sulfate chromique

(1) Les conditions d'opération seront précisées plus loin.

fournit à la cathode après sa décomposition, par suite du passage du courant, des oxydes ou hydroxydes, et seulement de légères traces de chrome métallique. (Voir à ce sujet : Partie III : L'influence de la concentration sur le dépôt cathodique). J'ai donc été obligé de prendre une solution de concentration plus forte. J'ai utilisé une solution contenant une molécule-gramme de sulfate chromique par litre, c'est-à-dire six fois normale.

Résultat obtenu pour le potentiel chrome-solution sulfate chromique 6 N

Comme résultat le plus probable de plusieurs essais, j'ai pu obtenir la tension de décomposition cathodique. 0'185. Cette valeur est rapportée à l'électrode normale à hydrogène.

La tension de décomposition cathodique des autres sels est toujours donnée pour une solution normale. Il est facile de la calculer dans notre cas pour cette concentration.

La règle permettant de passer d'une concentration à l'autre se déduit de la relation :

$$E = 0,001984 \frac{T}{n} \text{Log } \frac{H}{h}$$

où E est la force électromotrice qui se produit au contact d'un métal et d'une solution de l'un de ses sels ou d'un anion et sa solution. T = la température absolue, n = nombre de valences (dans notre cas égale à trois), H = la pression d'ionisation du métal ou de l'anion, h = la pression osmotique du même ion dans la solution. Si la concentration de l'ion devient six fois plus petite, la pression osmotique correspondante h devient six fois plus petite. Le logarithme croît alors du logarithme six et la valeur E s'agrandit de la quantité $E = 0,001984 \frac{T}{n}$

$\times \text{Log } 6$ ou à 18° $E = \frac{0,0577}{n} \text{Log } 6$. La correction faite, la tension de décomposition cathodique du sulfate chromique normal sera de — 0'2 (— 0'1993).

2° DÉTERMINATION DE LA DIFFÉRENCE DE POTENTIEL ENTRE CHROME ET LA SOLUTION DES SELS CHROMEUX

Dans la détermination que nous nous proposons de faire, il faut distinguer deux problèmes bien différents :

1° L'obtention d'une solution d'un sel bivalent.

2° La détermination de la différence de potentiel proprement dite.

La résolution du premier problème présente aussi bien par le choix de la méthode appropriée de la fabrication du sel bivalent que par l'extrême instabilité de la solution chromeux déjà formée, maintes difficultés.

1° **Obtention d'une solution d'un sel bivalent**

Le sel chromeux peut s'obtenir, soit en réduisant par le courant électrique une solution d'un sel chromique, ou soit en dissolvant électrolytiquement du chrome métallique dans la solution d'un acide minéral fort (sulfurique ou chlorhydrique). (Voir plus loin pp. 21-25).

a) Pour obtenir ma solution de sulfate chromeux par réduction électrolytique du sel trivalent, j'ai soumis 125 cm³ de sulfate de chrome violet six fois normal à l'électrolyse, en employant une densité de courant de 1,8 — 2 ampères par cm². Les électrodes qui m'ont servi dans ce but étaient des plaques de platine platiné de 40 × 60 mm. Dès que le courant électrique passe, il y a décomposition de l'eau et l'hydrogène libéré se dirige vers la cathode où il réduit le sel trivalent en sel bivalent. La surtension du platine platiné envers l'ion hydrogène étant sensiblement zéro, j'étais dans les conditions les plus sûres pour effectuer, sans dépôt de chrome, la réduction du sel chromique. Comme le sulfate est très instable et s'oxyde rapidement à l'air, j'ai pris, pour éviter cette oxydation, les précautions suivantes :

1° J'ai fermé l'électrolyseur par un bouchon paraffiné.

2° J'ai opéré pendant tout l'essai en milieu réducteur en envoyant dans la solution un courant de gaz d'éclairage.

Le bouchon portait plusieurs ouvertures pour laisser passer les électrodes et deux tubes en verre pour amener et évacuer le gaz d'éclairage. Une autre ouverture permettait d'aspirer au moyen d'une pipette le liquide réduit pour y doser le sel chromeux.

Le résultat obtenu était de — 0,417 (dans une solution de SO₄Cr 3,5 N).

En prolongeant l'électrolyse, le potentiel-chrome-solution ne variait plus.

b) Pour préparer le sel bivalent par la dissolution électrolytique du chrome et pour observer l'influence de la méthode de dissolution du chrome sur la différence de potentiel, j'ai varié les procédés de dissolution.

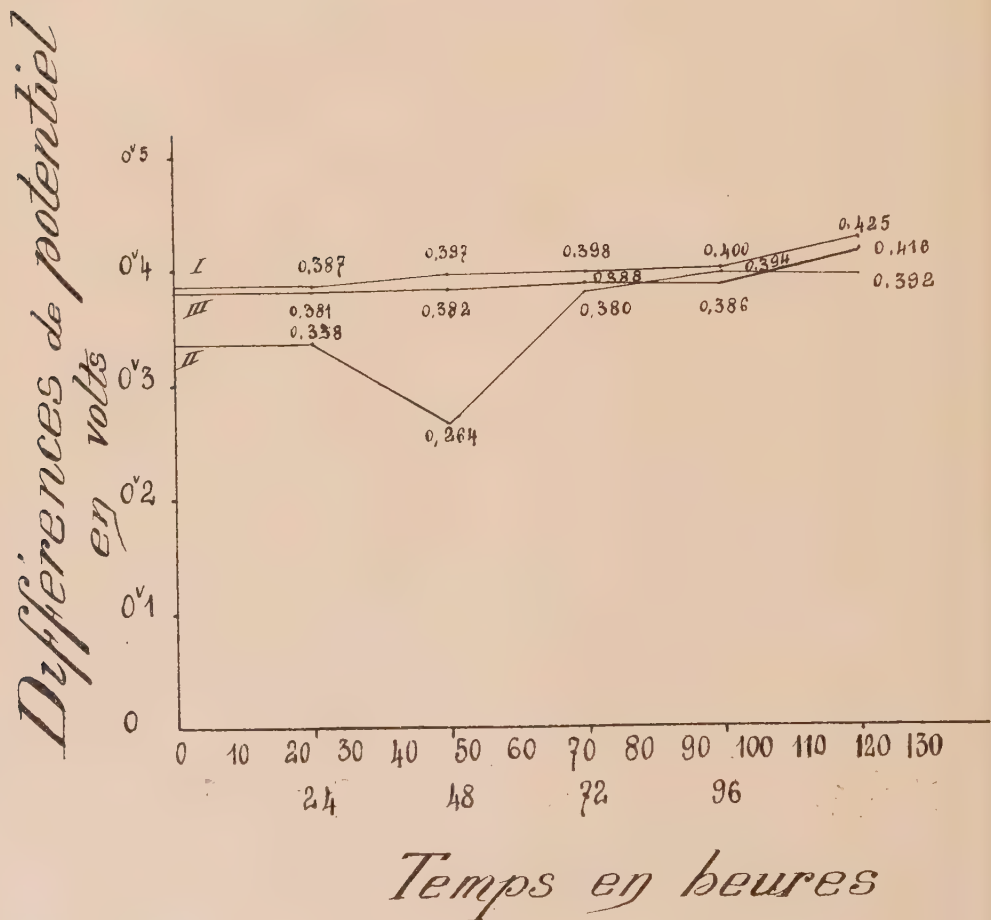
J'ai effectué la dissolution du chrome en l'utilisant, soit comme cathode, soit comme anode, tantôt en employant un diaphragme, tantôt en opérant sans diaphragme. Enfin, j'ai

varié le dissolvant en remplaçant l'acide sulfurique par l'acide chlorhydrique.

Les précautions à prendre contre l'oxydation du sel bivalent étaient également les mêmes que dans le cas précédent.

a) Cr = cathode ; Pt = anode ; anion : SO_4^{2-} ; avec diaphragme

Dans le but proposé, j'ai employé 125 cm³ d'une solution d'acide sulfurique pur à 70/0, une cathode en chrome métal-



lique sous forme d'un bloc irrégulier et une anode en Pt (0,7 × 7 mm.), qui plongeait dans l'anolyte renfermé dans le diaphragme.

J'ai fait trois expériences en préparant la solution de sulfate chromeux, comme ci-dessus. Chaque essai a duré une semaine. Par intervalles de vingt-quatre heures, je coupais le courant

pour déterminer la différence du potentiel. A la fin de l'essai, je dosais le sel bivalent avec du $\text{MnO}^+\text{K} \frac{\text{N}}{10}$, et je procédais à une mesure définitive de la différence de potentiel entre le chrome activé et le catholyte.

Pour cette détermination, je me suis servi de la méthode utilisée pour mesurer la différence de potentiel chrome-solution de sulfate chromique (voir pp. 17-19).

Les nombres ci-dessous donnent les résultats obtenus après 120 heures.

<i>Essai</i>	<i>Différence de potentiel</i>	<i>SO⁺Cr</i>
I	— 0 ^v 425	2,75 N
II	— 0 ^v 392	1,8 N
III	— 0 ^v 416	2,12 N

Les valeurs du tableau s'appliquent aux mesures faites à la fin des essais. Les courbes ci-dessous comprennent, par contre, les résultats de toutes les déterminations effectuées au cours des essais, par intervalles de vingt-quatre heures.

DISCUSSION DES RÉSULTATS OBTENUS

Les courbes I et III montent progressivement et sont sensiblement parallèles, ce qui indique que les phénomènes qui se sont déroulés pendant ces essais étaient les mêmes.

Il n'en est pas tout à fait ainsi de la courbe II. En effet, après une électrolyse de quarante-huit heures, la courbe, au lieu de monter, fait une chute brusque. Cela s'explique par une oxydation partielle du sulfate chromeux due vraisemblablement à une imperfection dans l'appareillage. Après avoir révisé toute l'installation, j'ai pu constater ensuite que la courbe II, elle aussi, prenait la même allure que les deux autres.

Vers la fin des essais, les courbes I et III changent légèrement de direction et marquent une inclinaison verticale. On peut en conclure que l'activation du chrome n'avait pas encore atteint alors, sa valeur maxima. Par conséquent, les résultats des essais qui viennent d'être cités ne paraissent pas indiquer les valeurs définitives exactes de la différence de potentiel entre le chrome et la solution du sel bivalent.

Remarque. — J'ai fait aussi quelques autres déterminations de la différence de potentiel chrome-sulfate chromeux. Je me suis placé dans les mêmes conditions que dans les essais précédents, à l'exception de la durée de l'électrolyse et de l'ampérage appliqué : au lieu d'une semaine, l'électrolyse durait 24 h. à 48 h. seulement, et au lieu de 0,8 amp., 1,2 amp. furent appliqués au circuit.

Differences de potentiel en volts

0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0	1 2 3 4 5 6 7 8 9 0	1 2 3 4 5 6 7 8 9 0	1 2 3 4 5 6 7 8 9 0	1 2 3 4 5 6 7 8 9 0
0	1	2	3	4
1	1.1	1.2	1.3	1.4
2	1.5	1.6	1.7	1.8
3	1.9	2.0	2.1	2.2
4	2.3	2.4	2.5	2.6
5	2.7	2.8	2.9	3.0
6	3.1	3.2	3.3	3.4
7	3.5	3.6	3.7	3.8
8	3.9	4.0	4.1	4.2
9	4.3	4.4	4.5	4.6
0	4.7	4.8	4.9	5.0
1	5.1	5.2	5.3	5.4
2	5.5	5.6	5.7	5.8
3	5.9	6.0	6.1	6.2
4	6.3	6.4	6.5	6.6
5	6.7	6.8	6.9	7.0
6	7.1	7.2	7.3	7.4
7	7.5	7.6	7.7	7.8
8	7.9	8.0	8.1	8.2
9	8.3	8.4	8.5	8.6
0	8.7	8.8	8.9	9.0
1	9.1	9.2	9.3	9.4
2	9.5	9.6	9.7	9.8
3	9.9	10.0	10.1	10.2
4	10.3	10.4	10.5	10.6
5	10.7	10.8	10.9	11.0
6	11.1	11.2	11.3	11.4
7	11.5	11.6	11.7	11.8
8	11.9	12.0	12.1	12.2
9	12.3	12.4	12.5	12.6
0	12.7	12.8	12.9	13.0
1	13.1	13.2	13.3	13.4
2	13.5	13.6	13.7	13.8
3	13.9	14.0	14.1	14.2
4	14.3	14.4	14.5	14.6
5	14.7	14.8	14.9	15.0
6	15.1	15.2	15.3	15.4
7	15.5	15.6	15.7	15.8
8	15.9	16.0	16.1	16.2
9	16.3	16.4	16.5	16.6
0	16.7	16.8	16.9	17.0
1	17.1	17.2	17.3	17.4
2	17.5	17.6	17.7	17.8
3	17.9	18.0	18.1	18.2
4	18.3	18.4	18.5	18.6
5	18.7	18.8	18.9	19.0
6	19.1	19.2	19.3	19.4
7	19.5	19.6	19.7	19.8
8	19.9	20.0	20.1	20.2
9	20.3	20.4	20.5	20.6
0	20.7	20.8	20.9	21.0
1	21.1	21.2	21.3	21.4
2	21.5	21.6	21.7	21.8
3	21.9	22.0	22.1	22.2
4	22.3	22.4	22.5	22.6
5	22.7	22.8	22.9	23.0
6	23.1	23.2	23.3	23.4
7	23.5	23.6	23.7	23.8
8	23.9	24.0	24.1	24.2
9	24.3	24.4	24.5	24.6
0	24.7	24.8	24.9	25.0
1	25.1	25.2	25.3	25.4
2	25.5	25.6	25.7	25.8
3	25.9	26.0	26.1	26.2
4	26.3	26.4	26.5	26.6
5	26.7	26.8	26.9	27.0
6	27.1	27.2	27.3	27.4
7	27.5	27.6	27.7	27.8
8	27.9	28.0	28.1	28.2
9	28.3	28.4	28.5	28.6
0	28.7	28.8	28.9	29.0
1	29.1	29.2	29.3	29.4
2	29.5	29.6	29.7	29.8
3	29.9	30.0	30.1	30.2
4	30.3	30.4	30.5	30.6
5	30.7	30.8	30.9	31.0
6	31.1	31.2	31.3	31.4
7	31.5	31.6	31.7	31.8
8	31.9	32.0	32.1	32.2
9	32.3	32.4	32.5	32.6
0	32.7	32.8	32.9	33.0
1	33.1	33.2	33.3	33.4
2	33.5	33.6	33.7	33.8
3	33.9	34.0	34.1	34.2
4	34.3	34.4	34.5	34.6
5	34.7	34.8	34.9	35.0
6	35.1	35.2	35.3	35.4
7	35.5	35.6	35.7	35.8
8	35.9	36.0	36.1	36.2
9	36.3	36.4	36.5	36.6
0	36.7	36.8	36.9	37.0
1	37.1	37.2	37.3	37.4
2	37.5	37.6	37.7	37.8
3	37.9	38.0	38.1	38.2
4	38.3	38.4	38.5	38.6
5	38.7	38.8	38.9	39.0
6	39.1	39.2	39.3	39.4
7	39.5	39.6	39.7	39.8
8	39.9	40.0	40.1	40.2
9	40.3	40.4	40.5	40.6
0	40.7	40.8	40.9	41.0
1	41.1	41.2	41.3	41.4
2	41.5	41.6	41.7	41.8
3	41.9	42.0	42.1	42.2
4	42.3	42.4	42.5	42.6
5	42.7	42.8	42.9	43.0
6	43.1	43.2	43.3	43.4
7	43.5	43.6	43.7	43.8
8	43.9	44.0	44.1	44.2
9	44.3	44.4	44.5	44.6
0	44.7	44.8	44.9	45.0
1	45.1	45.2	45.3	45.4
2	45.5	45.6	45.7	45.8
3	45.9	46.0	46.1	46.2
4	46.3	46.4	46.5	46.6
5	46.7	46.8	46.9	47.0
6	47.1	47.2	47.3	47.4
7	47.5	47.6	47.7	47.8
8	47.9	48.0	48.1	48.2
9	48.3	48.4	48.5	48.6
0	48.7	48.8	48.9	49.0
1	49.1	49.2	49.3	49.4
2	49.5	49.6	49.7	49.8
3	49.9	50.0	50.1	50.2
4	50.3	50.4	50.5	50.6
5	50.7	50.8	50.9	51.0
6	51.1	51.2	51.3	51.4
7	51.5	51.6	51.7	51.8
8	51.9	52.0	52.1	52.2
9	52.3	52.4	52.5	52.6
0	52.7	52.8	52.9	53.0
1	53.1	53.2	53.3	53.4
2	53.5	53.6	53.7	53.8
3	53.9	54.0	54.1	54.2
4	54.3	54.4	54.5	54.6
5	54.7	54.8	54.9	55.0
6	55.1	55.2	55.3	55.4
7	55.5	55.6	55.7	55.8
8	55.9	56.0	56.1	56.2
9	56.3	56.4	56.5	56.6
0	56.7	56.8	56.9	57.0
1	57.1	57.2	57.3	57.4
2	57.5	57.6	57.7	57.8
3	57.9	58.0	58.1	58.2
4	58.3	58.4	58.5	58.6
5	58.7	58.8	58.9	59.0
6	59.1	59.2	59.3	59.4
7	59.5	59.6	59.7	59.8
8	59.9	60.0	60.1	60.2
9	60.3	60.4	60.5	60.6
0	60.7	60.8	60.9	61.0
1	61.1	61.2	61.3	61.4
2	61.5	61.6	61.7	61.8
3	61.9	62.0	62.1	62.2
4	62.3	62.4	62.5	62.6
5	62.7	62.8	62.9	63.0
6	63.1	63.2	63.3	63.4
7	63.5	63.6	63.7	63.8
8	63.9	64.0	64.1	64.2
9	64.3	64.4	64.5	64.6
0	64.7	64.8	64.9	65.0
1	65.1	65.2	65.3	65.4
2	65.5	65.6	65.7	65.8
3	65.9	66.0	66.1	66.2
4	66.3	66.4	66.5	66.6
5	66.7	66.8	66.9	67.0
6	67.1	67.2	67.3	67.4
7	67.5	67.6	67.7	67.8
8	67.9	68.0	68.1	68.2
9	68.3	68.4	68.5	68.6
0	68.7	68.8	68.9	69.0
1	69.1	69.2	69.3	69.4
2	69.5	69.6	69.7	69.8
3	69.9	70.0	70.1	70.2
4	70.3	70.4	70.5	70.6
5	70.7	70.8	70.9	71.0
6	71.1	71.2	71.3	71.4
7	71.5	71.6	71.7	71.8
8	71.9	72.0	72.1	72.2
9	72.3	72.4	72.5	72.6
0	72.7	72.8	72.9	73.0
1	73.1	73.2	73.3	73.4
2	73.5	73.6	73.7	73.8
3	73.9	74.0	74.1	74.2
4	74.3	74.4	74.5	74.6
5	74.7	74.8	74.9	75.0
6	75.1	75.2	75.3	75.4
7	75.5	75.6	75.7	75.8
8	75.9	76.0	76.1	76.2
9	76.3	76.4	76.5	76.6
0	76.7	76.8	76.9	77.0
1	77.1	77.2	77.3	77.4
2	77.5	77.6	77.7	77.8
3	77.9	78.0	78.1	78.2
4	78.3	78.4	78.5	78.6
5	78.7	78.8	78.9	79.0
6	79.1	79.2	79.3	79.4
7	79.5	79.6	79.7	79.8
8	79.9	80.0	80.1	80.2
9	80.3	80.4	80.5	80.6
0	80.7	80.8	80.9	81.0
1	81.1	81.2	81.3	81.4
2	81.5	81.6	81.7	81.8
3	81.9	82.0	82.1	82.2
4	82.3	82.4	82.5	82.6
5	82.7	82.8	82.9	83.0
6	83.1	83.2	83.3	83.4
7	83.5	83.6	83.7	83.8
8	83.9	84.0	84.1	84.2
9	84.3	84.4	84.5	84.6
0	84.7	84.8	84.9	85.0
1	85.1	85.2	85.3	85.4
2	85.5	85.6	85.7	85.8
3	85.9	86.0	86.1	86.2
4	86.3	86.4	86.5	86.6
5	86.7	86.8	86.9	87.0
6	87.1	87.2	87.3	87.4
7	87.5	87.6	87.7	87.8
8	87.9	88.0	88.1	88.2
9	88.3	88.4	88.5	88.6
0	88.7	88.8	88.9	89.0
1	89.1	89.2	89.3	89.4
2	89.5	89.6	89.7	89.8
3	89.9	90.0	90.1	90.2
4	90.3	90.4	90.5	90.6
5	90.7	90.8	90.9	91.0
6	91.1	91.2	91.3	91.4
7	91.5	91.6	91.7	91.8
8	91.9	92.0	92.1	92.2
9	92.3	92.4	92.5	92.6
0	92.7	92.8	92.9	93.0
1	93.1	93.2	93.3	93.4
2	93.5	93.6	93.7	93.8
3	93.9	94.0	94.1	94.2
4	94.3	94.4	94.5	94.6
5	94.7	94.8	94.9	95.0
6	95.1	95.2	95.3	95.4
7	95.5	95.6	95.7	95.8
8	95.9	96.0	96.1	96.2
9	96.3	96.4	96.5	96.6
0	96.7	96.8	96.9	97.0
1	97.1	97.2	97.3	97.4
2	97.5	97.6	97.7	97.8
3	97.9	98.0	98.1	98.2
4	98.3	98.4	98.5	98.6
5	98.7	98.8	98.9	99.0
6	99.1	99.2	99.3	99.4
7	99.5	99.6	99.7	99.8
8	99.9	100.0	100.1	100.2
9	100.3	100.4	100.5	100.6
0	100.7	100.8	100.9	101.0
1	101.1	101.2	101.3	101.4
2	101.5	101.6	101.7	101.8
3	101.9	102.0	102.1	102.2
4	102.3	102.4	102.5	102.6
5	102.			

Le tableau suivant résume les résultats obtenus :

<i>Essai</i>	<i>Différence de potentiel</i>	<i>SO⁴Cr</i>
I	— 0°407	1,27 N
II	— 0°375	1,05 N
III	— 0°380	1,27 N

b) Cr = anode ; Pt = cathode ; anion : SO⁴ ; sans diaphragme

J'ai fait aussi un essai en utilisant le chrome comme anode et en ne séparant pas les deux électrodes par un diaphragme. La durée de l'électrolyse était de 24 h. et l'ampérage appliqué au circuit était de 1,2 amp. Toutes les autres conditions d'opération étaient les mêmes que dans les essais précédents.

La différence de potentiel entre le chrome utilisé comme anode et la solution du sulfate chromeux (1,3 N), était de 0°305.

c) Cr = anode ; Pt = cathode ; anion : Cl ; avec diaphragme

J'ai fait également deux essais en dissolvant électrolytiquement le chrome (anode) dans une solution d'acide chlorhydrique à 7 0/0. Les deux électrodes étaient séparées par un diaphragme. Toutes les autres conditions étaient les mêmes que dans b). Les nombres ci-dessous indiquent les résultats obtenus :

<i>Essai</i>	<i>Différence de potentiel</i>	<i>CrCL³</i>
I	— 0°310	1,4 N
II	— 0°226	1,15 N

Dans le diagramme ci-contre, je résume tous les résultats obtenus pendant les différents essais effectués.

LÉGENDE DU DIAGRAMME

C.SO⁴d. : cathode = chrome ; électrolyte = acide sulf. ; d. = diaphragme.

C.SO⁴s.d. : cathode = chrome ; électrolyte = acide sulf. ; s.d. = sans diaphragme.

a.Cl.d. : anode = chrome ; électrolyte = acide chlor. ; d. = diaphragme.

Interprétation des résultats obtenus

L'interprétation du graphique des points obtenus conduit à des résultats intéressants. On constate, en effet, que lorsqu'on opère

sans diaphragme,

avec le chrome comme anode,
avec le chlorure de chrome comme électrolyte,
les tensions observées sont beaucoup plus faibles que lorsque l'électrolyse s'effectue
avec diaphragme,
avec le chrome comme cathode,
avec le sulfate de chrome comme électrolyte.

La ligne pointillée tracée, démarque nettement la différence des résultats trouvés. De ceux-ci on peut déduire :

a) que le radical $\text{SO}^{\cdot}$ résultant de la décharge de l'anion SO_4 , rend le chrome moins passif que le chlore provenant de la décharge de l'ion Cl . Ceci ne provient pas des vitesses de déplacement des ions car l'ion SO_4 se déplace plus vite que l'ion Cl (68,7 contre 65,4). On peut observer que la vitesse de diffusion des produits anodiques semble jouer un rôle assez important dans le phénomène de passivité car, même avec un diaphragme, les tensions du chrome sont trop faibles pour les solutions de chlorure chromique.

b) le chrome utilisé comme anode devient passif.

Ces résultats confirment d'ailleurs, sur le dernier point, l'opinion émise par divers auteurs⁽⁷⁾.

Le chrome utilisé comme cathode, plongeant dans une solution de sulfate chromique diaphragmée, donne donc les plus fortes différences de potentiel. C'est donc dans ces conditions qu'il est le plus activé. Cependant, les résultats obtenus ne sont peut-être pas les valeurs maxima qu'on pourrait atteindre, car, vers la fin des expériences, après 120 heures, les valeurs notées augmentaient encore (voir courbes, p. 22).

Je dois faire observer cependant que les différences de potentiel observées à ce moment correspondaient aux différences de potentiel chrome, ion de chrome bivalent, mesurées au début de ce travail.

Je peux, en tout cas, conclure de tout mon travail à ce sujet, que la tension de décharge de l'ion de chrome bivalent n'est certainement pas inférieure à 0,43 (pour une solution normale), ce qui classerait l'ion de chrome bivalent dans la série des tensions entre le zinc et le fer (voir page 28).

DEUXIEME PARTIE

L'EXAMEN DES CONDITIONS SPÉCIALES DE
L'APPLICATION DE LA MÉTHODE DE
RECHERCHE DES POINTS DE DÉCOMPOSITION A LA CONNAISSANCE DE LA TENSION
DE DÉCHARGE DES IONS DE CHROME BI ET
TRIVALENTS.

J'ai examiné, dans la première partie de ce travail, la méthode des différences de potentiel qui permet de déterminer la différence de potentiel minima qu'il faut créer à chaque électrode pour provoquer la séparation des ions par électrolyse. On peut déterminer directement cette tension de décomposition du sel : c'est là l'objet de la deuxième méthode dite des « tensions de décomposition ».

Examen des conditions spéciales de l'application de la méthode de recherche des points de décomposition à la connaissance de la tension de décharge des ions de chrome bi et trivalents.

Deux difficultés se présentent dans la recherche de la tension de décharge des ions de chrome bivalents ou trivalents. La première se pose chaque fois qu'on électrolyse un sel en solution aqueuse. En effet, quand un sel est en dissolution aqueuse, les ions présents dans la solution sont au nombre de quatre : les deux ions du sel et les ions H et OH de l'eau. Or, si l'on crée une différence de potentiel dans une solution contenant ces ions, d'après Max Le Blanc, les ions qui vont se séparer sont ceux qui ont la plus petite somme des tensions de décharge. Si nous examinons, à présent, les tensions de décharge des cations, nous constatons que seuls les métaux nobles ont une tension inférieure à celle de l'hydrogène. Voici, d'après Fritz Foerster, une énumération des tensions de décharge à partir d'une solution normale :

K : — 3,2 ; Na : — 2,82 ; Ba : — 2,75 ; Ca : — 2,56 ; Mg : — 1,72 ; Al : — 1,28 ; Mn : — 1,089 ; Zn : — 0,79 ; Cd : — 0,42 ; Fe : — 0,34 ; Co : — 0,32 ; Ni : — 0,26 ; Sn : — 0,190 ; Pb : 0,148 ; H² : 0,0 ; Cu : + 0,34 ; Hg : + 0,75 ; Ag : + 0,775 ; Pt : + 0,863 ; Au : + 1,079.

Le chrome, d'après ses propriétés chimiques, se place certainement dans cet ordre des tensions avant l'hydrogène. Nous devons, par conséquent, conclure que l'ion H se déposera sur la cathode de préférence au chrome. Au point de vue théorique, le dépôt de chrome est même impossible, de sorte qu'il ne paraît pas que la tension de décharge de l'ion de chrome

puisse être déterminé. Cependant, on trouve une solution de cette difficulté par le choix d'une électrode appropriée qui présente une surtension plus ou moins grande vis-à-vis de l'hydrogène. Ainsi, par exemple, on peut d'avance penser qu'un dépôt de chrome est possible sur une cathode de cuivre et, de fait, il l'est, comme on le verra plus loin.

La deuxième difficulté tient aux propriétés—mêmes du chrome. En effet, si on sait déposer du chrome sur le cuivre, on ignore, par contre, si le dépôt se fait directement à partir des sels chromiques ou des sels chromeux. Les expériences de détermination des potentiels d'électrode n'ont pas du tout tranché la question. On observe une différence de potentiel entre chrome métallique/chrome bivalent et chrome métallique/chrome trivalent. Peut-on de même observer une tension de décharge de ces deux ions ?

Avant de passer à la mesure de leur tension de décharge, j'ai examiné le point de savoir si les ions de chrome trivalent se déposaient directement de la solution sur un électrode. Il était, en effet, loisible de supposer que l'ion de chrome trivalent pouvait jouer le rôle d'oxydant vis-à-vis de l'hydrogène et, par conséquent, de passer à l'état de chrome bivalent, lequel devait nécessairement se décharger pour passer à l'état de chrome métallique.

Dans l'étude préalable qui suit, j'ai voulu déterminer la possibilité, pour l'hydrogène électrolytique de réduire les sels chromiques en sels chromeux et fixer les conditions de réduction de l'ion chrome trivalent par l'hydrogène, autrement dit, je me suis proposé de mesurer le pouvoir dépolarisant du sulfate chromique.

Conditions à remplir

Pour mener cette étude à bonne fin, il fallait réaliser les conditions suivantes :

1° Faciliter le dégagement d'hydrogène à la cathode en employant une électrode nécessitant une surtension aussi faible que possible.

2° Maintenir la tension cathodique à une valeur inférieure à celle qu'exige la dissociation du sulfate chromique.

3° Protéger le sel bivalent très instable qui se formerait contre l'oxydation de l'air.

Pour remplir la première condition, j'ai employé une cathode de platine platiné, dont la surtension se rapproche sensiblement du zéro.

Pour la deuxième, je contrôlais constamment au cours de l'essai la tension cathodique en constituant une pile : électrode à calomel/solution de sulfate chromique/platine pla-

tiné. Cette pile était liée à un électromètre qui me permettait de déterminer facilement la tension en question. (L'élément normal de cadmium me servait de pile étalon).

J'ai opéré dans un vase en verre cylindrique et à fond plat de 275 cm³ de capacité. Ce vase était fermé par un bouchon en liège paraffiné pour éviter la réoxydation du sel bivalent. Le bouchon laissait passer les électrodes et deux tubes en verre qui permettaient une circulation de gaz d'éclairage au-dessus du liquide (milieu réducteur).

L'appareillage se composait de :

1° L'électrolyseur décrit plus haut ;
2° Deux électrodes : anode en platine de 40 × 60 mm. ; cathode en platine platiné de 30 × 55 mm. ; l'électrode normale à calomel.

3° L'électromètre et l'élément normal de cadmium.

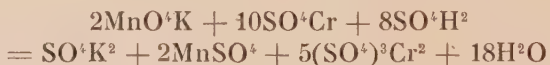
Le courant allait aux électrodes en passant par un ampère-mètre (échelle : 0 à 3 ampères). Aux bornes des électrodes se trouvait un voltmètre de 0-5 volts (résistance = 5.000 ohms).

Exécution de l'essai

J'ai essayé 145 cm³ d'une solution aqueuse de sulfate de chrome trivalent violet contenant une molécule-gramme de chrome par litre.

L'intensité du courant était de 0,6 ampères, le voltage aux bornes de 3,7-3,85. La durée de l'électrolyse était de 7 heures.

Pour avoir la valeur réelle de la quantité du sulfate chromeux contenu dans la solution, j'ai dosé cette dernière à la fin de l'essai avec $\text{MnO}^+\text{K} \frac{\text{N}}{10}$ et $\text{C}^+\text{O}^+\text{H}^2 \frac{\text{N}}{10}$.



Un centimètre cube de MnO^+K correspond donc à 0,0052 gr. de chrome.

La réduction d'un ion gramme trivalent de chrome en ion gramme divalent nécessite un atome gramme d'hydrogène ainsi que l'indique la réaction :

$(\text{SO}^+)^3\text{Cr}^2 + \text{H}^2 = \text{SO}^+\text{H}^2 + 2\text{SO}^+\text{Cr}$, où SO^+Cr correspond à un hydrogène dégagé ou soit 96.540 coulombs (52 grammes de chrome — 96.540 ; 5,2 grammes — 9.654).

A la fin de l'expérience, le rendement était de 68 0/0. Dans les conditions décrites, 32 0/0 d'hydrogène s'échappent à l'état de gaz et ne réduisent pas le sel chromique.

Pendant tout l'essai, la tension cathodique variait entre 0,05 à 0,09 volts.

Discussion des résultats obtenus

Pour l'intensité utilisée, la dépolarisation n'est pas totale. Néanmoins une forte proportion d'hydrogène réduit le sel chromique. Le reste de l'hydrogène se dégage à l'état moléculaire.

Dans l'expérience faite, la vitesse de dépolarisation par l'hydrogène du sel chromique n'était pas suffisante pour absorber tout l'hydrogène dégagé par le courant. Un réglage convenable permettrait sans nul doute d'arriver à ce résultat.

Conclusion

Si on emploie une électrode sans surtension, le sel de chrome trivalent est réduit en sel bivalent par suite du dégagement d'hydrogène. Les sels de chrome trivalents peuvent donc agir comme dépolarisants.

A ce point de vue, leur valeur pourrait facilement être mesurée comme je l'ai fait ci-dessus ; on pourrait la comparer avec celle des autres composés du chrome utilisés dans la pratique. Elle est évidemment moindre que celle de l'acide chromique.

TROISIEME PARTIE

MESURE DES TENSIONS
DE
DECOMPOSITION DES SELS DE CHROME
TRI ET BIVALENTS

CHAPITRE PREMIER

Méthode de Max Le Blanc

CHAPITRE II

La détermination de la tension électrolytique de décomposition du sulfate chromique.

CHAPITRE III

La détermination de la tension de décomposition cathodique du sulfate chromeux.

INTRODUCTION

Du chapitre précédent résulte le fait que l'ion chrome trivalent est oxydant par rapport à l'hydrogène et sert, par conséquent, de dépolarisant. Sous l'action de l'hydrogène, il perd une charge positive et se transforme en chrome bivalent. Cela ne prouve pas cependant que le dépôt de chrome métallique ne puisse pas être attendu du sel chromique.

J'ai déterminé précédemment les différences de potentiel existant entre une électrode de chrome et :

- 1° une solution de sel chromique ;
- 2° une solution de sel chromeux.

J'ai voulu maintenant confirmer les chiffres obtenus par la méthode décrite par Max Le Blanc, c'est-à-dire par la mesure des tensions de décomposition des deux sulfates avec l'obtention de chrome métallique.

CHAPITRE PREMIER

MÉTHODE DE MAX LE BLANC

PRINCIPE DE LA MÉTHODE : Quand un courant électrique traverse un électrolyte, la loi d'Ohm demande une correction. En effet, la variation de l'intensité en fonction de la tension résulte non seulement de la chute de tension ohmique, mais aussi de la tension d'électrolyse, de la chute de potentiel due aux phénomènes de transport des ions et des résistances passives. C'est la tension d'électrolyse qui a pour nous la plus grande importance.

Plongeons deux fils métalliques dans un bain électrolytique où nous ferons passer ensuite un courant, l'un des fils deviendra anode (A) et l'autre cathode (C). Coupons à présent le courant électrique et appliquons aux bornes des électrodes un voltmètre. Nous constaterons alors entre A et C une différence de potentiel produisant un courant de sens contraire au courant primitif. Pendant l'électrolyse, ce courant secondaire s'oppose à celui venant de l'extérieur, et sa force électromotrice diminue de ce fait l'intensité du courant provoquée par la chute de tension appliquée aux bornes des électrodes. Celle-ci est connue sous le nom de *tension aux bornes*. La force électromotrice du courant secondaire, résulte du fait que les produits de l'électrolyse tendent continuellement à passer de nouveau dans l'électrolyte à l'état d'ions. Dans une électrolyse, en somme, nous pouvons distinguer deux tensions de caractères différents, l'une ayant tendance à décomposer la solution saline, tandis que l'autre s'y oppose. On désigne la première sous le nom de *tension polarisante*, et la seconde de sens contraire comme la *tension de polarisation*.

Pour qu'une électrolyse avec apparition des ions aux électrodes respectives ait lieu, il faut que la tension polarisante soit plus grande que celle de polarisation et la tension aux bornes, la tension de décomposition dans ce cas, prendra la valeur de :

$$T = Ri + E$$

où E représente la tension nécessaire à appliquer pour produire la transformation électrochimique. Reprenons l'équation :

$$T = Ri + E$$

L'intensité i est égale à $\frac{T - E}{R}$.

Dans le cas où T sera sensiblement égale à E , i tendra vers zéro et c'est là le principe sur lequel on se base pour déterminer les tensions de décomposition.

Considérons à présent un circuit fermé comprenant un galvanomètre d'une très grande sensibilité et un voltmètre aux bornes des électrodes. Appliquons par petits bonds au circuit des intensités de plus en plus grandes. La tension polarisante croîtra en même temps que les intensités et provoquera l'apparition dans le bain d'une force contre-électromotrice ayant tendance à diminuer les intensités. Ces dernières tendront vers une limite. Construisons la courbe des intensités en fonction des tensions. Cette courbe des intensités est inclinée vers l'axe des tensions. Mais, au moment où la tension polarisante dépassera de peu la tension de décomposition, la courbe en question changera brusquement de direction à cause de l'accroissement considérable de l'intensité échappant à l'influence de la force contre-électromotrice. L'abscisse du point de la courbe correspondant à ce brusque changement de direction donne approximativement la tension de décomposition.

D'autre part, comme je l'ai fait remarquer dans l'étude précédente, la tension de décomposition est égale à la somme des potentiels de décomposition cathodique et anodique.

La méthode que je viens d'exposer peut, par conséquent, servir aussi bien à la détermination de la tension de décomposition totale qu'à celle de la tension cathodique seulement. Dans ce cas, au lieu de suivre l'augmentation de la tension d'électrolyse totale à l'aide du voltmètre branché aux bornes des électrodes, je ne note que la tension à la cathode en mesurant par la méthode d'opposition après chaque variation de l'intensité la différence de potentiel de cette électrode par rapport à la solution.

CHAPITRE II

DÉTERMINATION DE LA TENSION DE DÉCOMPOSITION DU SULFATE CHROMIQUE

Dans l'expérience présente, je me suis proposé de faire la détermination de la tension de décomposition du sulfate chromique.

Pour cela, je branche sur les bornes des électrodes un voltmètre (de 5.000 ohms) et j'intercale dans le circuit polarisant un galvanomètre ne laissant passer que des intensités de courant infimes (de l'ordre du micro-ampère).

L'appareillage se composait de :

- 1° Un accumulateur de deux volts.
- 2° Un pont Kohlrausch sur lequel glissaient deux curseurs.
- 3° Un galvanomètre dont toute l'échelle marquait 115 micro-ampères.
- 4° Une boîte de résistance de 10.000 ohms.
- 5° Un voltmètre aux bornes des électrodes de 5.000 ohms de résistance.

6° L'anode qui était constituée par une plaque de platine platiné de 40×60 mm., la cathode étant un fil de cuivre de $0,5 \times 5$ mm. (le cuivre possédant une forte surtension envers l'hydrogène facilite le dépôt de chrome métallique).

7° L'électrolyseur qui était un vase en verre cylindrique et à fond plat de 275 cm³ de capacité. Avec ces appareils, j'ai réalisé le même montage que dans le cas de la détermination du potentiel de décomposition du sulfate chromeux (voir pp. 41-43).

J'ai opéré avec 200 cm³ d'une solution de sulfate de chrome 6 N. J'indique ci-dessous la courbe différence de potentiel-intensité que j'ai pu obtenir en faisant varier par petits bonds l'intensité appliquée au bain.

DISCUSSION DES RÉSULTATS OBTENUS

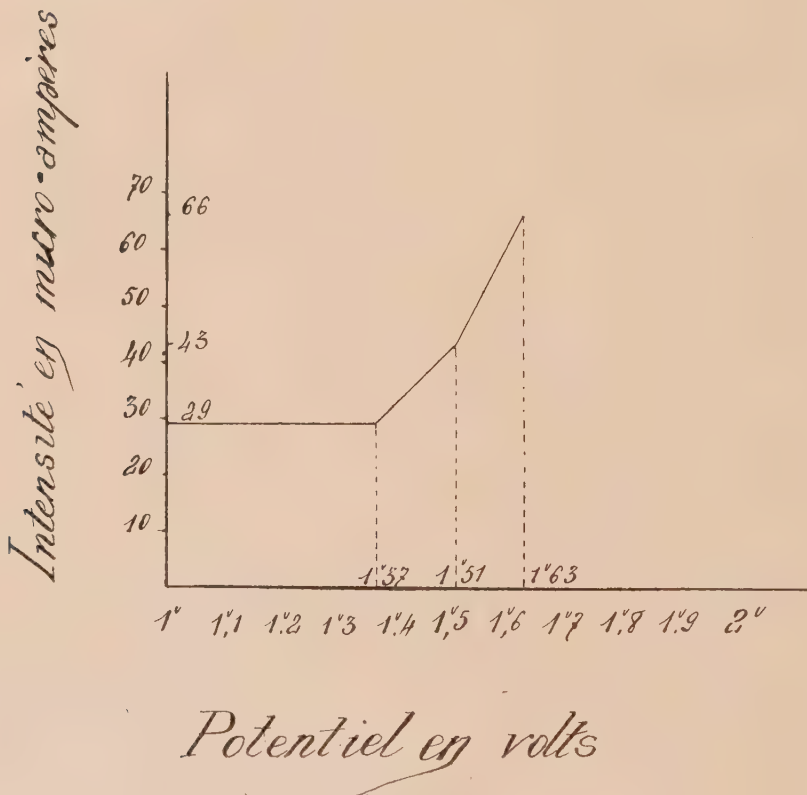
La courbe indique deux points anguleux, un à 1'37 et un autre à 1'51. De plus, entre les valeurs 1'0 à 1'37, la courbe a une allure sensiblement parallèle à l'abscisse.

Il y a lieu, par conséquent, de distinguer trois phénomènes bien différents :

1) La tension varie entre 1^{vo} à 1³⁷.

La courbe qui est alors parallèle à l'axe des abscisses indique, d'après ce qu'il a été dit plus haut, que la tension de polarisation est plus grande que la tension polarisante. Aucune électrolyse n'a lieu, par conséquent.

2) La tension aux bornes est de 1³⁷.



Cette valeur de la tension correspond à un point anguleux de la courbe. C'est l'indice d'une électrolyse.

En effet, j'ai pu observer à la cathode les premières bulles gazeuses d'hydrogène dues à la décomposition de l'eau.

Par contre, je n'ai pas pu alors constater la présence de chrome sur la cathode. Cette valeur correspond bien en outre à la tension de décomposition de l'eau indiquée dans la littérature, pourvu que l'on se place dans les mêmes conditions expérimentales citées ci-dessus.

3) La tension aux bornes est de 1⁵¹.

A la valeur 1'51 correspond un nouveau point anguleux de la courbe et, par conséquent, une nouvelle décomposition électrolytique.

C'est alors que j'ai observé à la cathode la formation d'un dépôt de chrome.

J'ai pu me convaincre, d'autre part, qu'entre 1'37 et 1'51 le chrome ne vient pas se déposer à l'électrode. En effet, en partant d'une tension aux bornes de 1'37 et en opérant avec des intensités lentement croissantes (c'est-à-dire des tensions croissantes) tout en prolongeant la durée de l'électrolyse, je n'ai pu observer un dépôt de chrome qu'à partir de la tension égale à 1'51, qui est le deuxième point anguleux de la courbe.

La valeur 1'51 représente la tension de décomposition totale, l'anode employée était en platine platinée. La différence de potentiel entre celle-ci et la solution électrolytique était sensiblement 0'9. Il reste donc dans ce cas pour le potentiel cathodique 1'51 — 0'9 = 0'61.

Ce résultat dépasse celui qui a été trouvé pour la différence de potentiel chrome-solution sulfate chromeux de 0'61 — 0'425 = 0'185.

J'explique cette différence de la façon suivante :

D'après la formule de Nernst, la tension de décomposition d'un électrolyte est inversement proportionnelle au logarithme de la concentration du sel dissous :

$$E = \frac{RT}{n \times 96540} \text{Log} \frac{C}{c} \quad \text{ou à } 18^\circ$$

$$E = \frac{0,058}{n} \text{Log} \frac{C}{c}$$

Je peux appliquer cette formule (à 18°) pour deux concentrations c et c' correspondant à deux forces électromotrices E et E' , ce qui me donne par soustraction :

$$E - E' = \frac{0,058}{n} \left(\text{Log} \frac{C}{c} - \text{Log} \frac{C}{c'} \right) = \frac{0,058}{n} \text{Log} \frac{c'}{c}$$

Si $E = -0,425$ pour $c = 4$ ou $E = -0,185$ pour $c = 6$, suivant que l'on suppose que le chrome se dépose à l'état métallique du sel chromique ou du sel chromeux ; $E' = 0,610$ pour $c' = x$.

Nous pouvons écrire alors :

$$(1) \quad -0,185 = \frac{0,058}{3} \text{Log} \frac{x}{6}$$

$$\text{ou} \quad (2) \quad -0,185 = \frac{0,058}{2} \text{Log} \frac{x}{4}$$

$$\text{d'où} \quad -\frac{0,185 \times 3}{0,058} + \text{Log } 6 = \text{Log } X \quad (1)$$

$$\text{ou} \quad -\frac{0,185 \times 2}{0,058} + \text{Log } 4 = \text{Log } X \quad (2)$$

Le calcul fournit :

$$\text{dans le cas de l'équation (1) } X = 5,9 \cdot 10^{-8}$$

$$\text{— (2) } X = 5,9 \cdot 10^{-5}$$

c'est-à-dire que la force électromotrice mesurée dans mon expérience correspondrait à une concentration infiniment petite en sel chromique, ce qui est évidemment en opposition avec les conditions expérimentales (la concentration des ions de chrome trivalent est environ 6 N) ou à une concentration de l'ordre de 9 milligrammes à 0,01 gramme par litre de sulfate chromeux, ce qui est tout à fait admissible dans les conditions où je me trouvais placé.

L'expérience montre donc d'une manière particulièrement frappante que la différence de potentiel chrome-ion chromique n'a pas de signification. C'est seule la différence de potentiel chrome-ion chromeux qui a une valeur réelle et pratique : l'électrolyse d'une solution de sel chromique ne fournit du chrome métallique qu'autant que le sel chromeux existe dans la solution. La tension mesurée le démontre.

CHAPITRE III

LA DÉTERMINATION DE LA TENSION DE DÉCOMPOSITION CATHODIQUE DU SULFATE CHROMEUX

Avant de terminer l'étude théorique de l'obtention d'un dépôt de chrome métallique, je m'étais proposé de vérifier les chiffres observés précédemment pour la différence de potentiel chrome-sulfate chromeux. Je me suis adressé à cet effet, à la méthode dite « de tension de décomposition » décrite plus haut.

L'étude à faire comprend deux opérations bien distinctes :

- 1) La réduction du sulfate chromique en sulfate chromeux.
- 2) La mesure de la tension de décomposition proprement dite.

En ce qui concerne la réduction du sulfate chromique en sulfate chromeux, il fallait remplir les deux conditions essentielles suivantes :

- 1) Réduire d'une façon complète.
- 2) Préserver la solution réduite de l'oxydation de l'air.

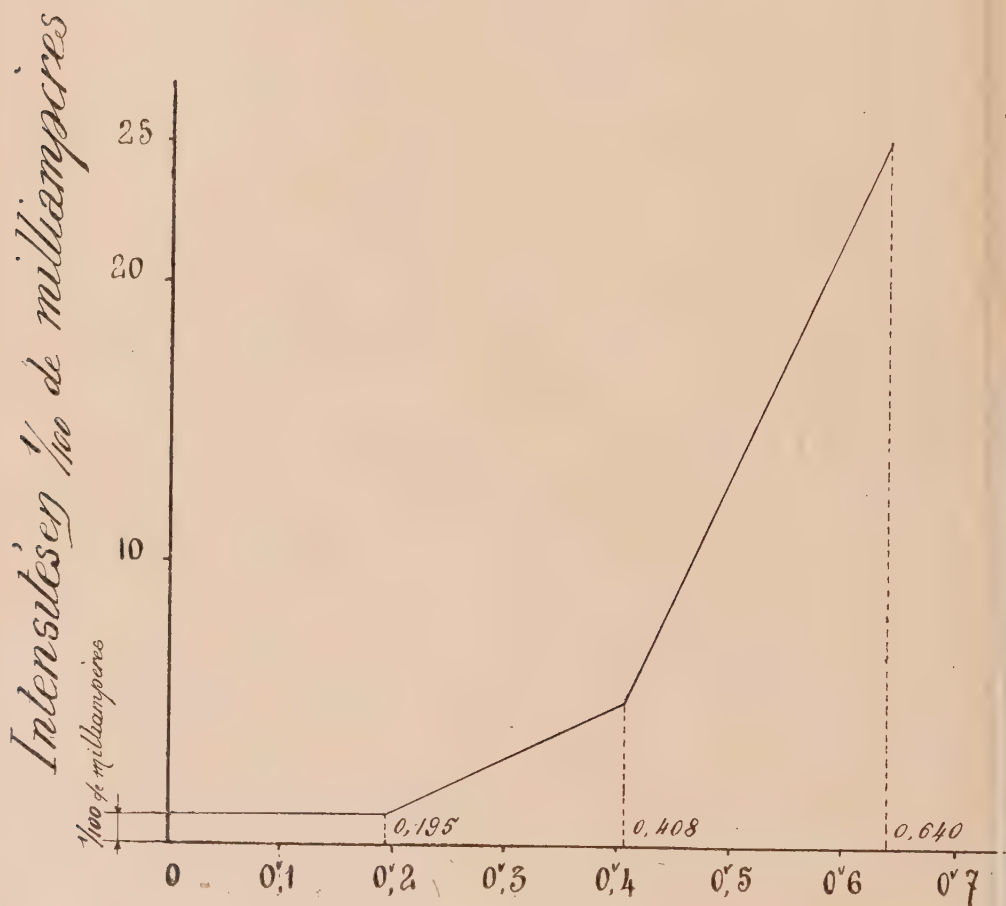
J'ai employé une cathode en platine platiné de 30×55 mm., l'anode étant une plaque de platine platiné de 40×60 mm.

Les deux électrodes plongeaient dans 145 cm³ de sulfate chromique six fois normal contenus dans un vase en verre cylindrique et à fond plat de 275 cm³ de capacité.

Pour répondre à la deuxième condition, j'ai fermé l'électrolyseur par un bouchon paraffiné laissant passer, outre les électrodes déjà mentionnées, l'électrode normale à calomel. Cette dernière électrode avec un fil de cuivre (cathode pendant la détermination du potentiel) constituaient la pile réunie à l'électromètre capillaire d'Ostwald.

La réduction a duré vingt heures environ (réduction faite avec la cathode en platine platiné), l'intensité du courant étant de 0,28 — 0,3 ampères.

L'appareillage nécessaire pour la mesure de la tension de décomposition cathodique se composait de deux parties : l'une était constituée par le circuit polarisant et l'autre comportait le circuit de compensation. Les appareils que ce dernier exige



Différences de potentiel en volts

ont été déjà énumérés au sujet de la mesure de différence de potentiel chrome-solution du sel chromeux.

Le circuit polarisant comprenait :

1° Deux accumulateurs de deux volts chacun qui sont circuités sur un pont Kohlrausch dont le fil est de résistance très

grande. Sur le pont glissent deux curseurs connectés respectivement au pôle positif et au pôle négatif. Au début, les curseurs sont tout près l'un de l'autre et à mesure que l'on veut augmenter l'intensité, on les éloigne de plus en plus.

2° Un électrolyseur décrit plus haut et un milliampère-mètre à plusieurs sensibilités, un voltmètre de 0-5 volts (résistance = 5.000 ohms) aux bornes des électrodes complètent l'appareillage.

La cathode employée pendant la détermination du potentiel de décomposition cathodique proprement dite était en cuivre. La raison pour laquelle j'ai choisi le cuivre comme cathode était la suivante : le potentiel cathodique de décomposition est atteint lorsque les ions métalliques contenus dans la solution viennent se déposer à l'électrode. Or, quand la décharge d'un ion métallique est accompagnée d'un dégagement d'hydrogène, celui-ci gênera la première réaction électrochimique qu'on désire accomplir si l'on n'emploie pas une cathode appropriée. Comme nous le verrons plus loin (troisième partie, chapitre I: Etude de l'influence de la nature de la cathode sur le dépôt métallique), certains métaux possèdent des surtensions envers l'hydrogène, permettant ainsi à l'ion positif de se décharger plus facilement que d'autres. Le cuivre, dont la surtension est de — 0^v415, est un des métaux retardant le dégagement d'hydrogène.

C'est ce fait qui a déterminé mon choix du cuivre comme cathode.

La courbe de la page précédente indique le résultat de l'étude faite.

RÉSULTATS OBTENUS

La courbe a une inclination verticale à la valeur 0^v41 sensiblement. Ce chiffre doit donc être celui de la tension de décomposition cathodique du sulfate chromeux.

DISCUSSION DES RÉSULTATS

Le résultat obtenu par la méthode du point de décomposition confirme donc ce que m'a donné la mesure des différences de potentiel.

Le fait que le chrome métallique se dépose des sels chromeux et pas directement du sel chromique est bien démontré. Par contre, malgré que pour les tensions de décharge et d'électrolyse les deux méthodes m'aient conduit à un nombre voisin de — 0^v42, je ne peux pas affirmer que ce chiffre soit véritablement la valeur rigoureuse qui correspond à ces deux tensions. La forme des courbes donnant la différence de potentiel

chrome/ion chromeux qui n'indique pas que cette grandeur tende vers une valeur limite, s'oppose à l'adoption du chiffre — 0,42 comme expression exacte définitive de la tension de décharge de l'ion chromeux. Elles tendent au contraire à prouver que cette quantité est plus grande en valeur absolue. Ceci correspondrait au fait que le chrome-métal, lors de mes mesures, n'avait pas encore atteint son état le plus actif : la valeur limite de tension de dissolution qui caractérise ce métal d'après Nernst, ne serait donc atteinte qu'après un temps beaucoup plus long. C'est ce qui résulte des courbes de variations de la tension en fonction du temps.

QUATRIEME PARTIE

ETUDE DU RENDEMENT DU COURANT DANS L'ELECTROLYSE DU SULFATE DE CHROME

INTRODUCTION

CHAPITRE PREMIER

a) Etude du rendement du courant en fonction de la densité du courant.

b) Etude du rendement du courant en fonction de la concentration du bain.

CHAPITRE II

L'influence de l'oxygène de l'air sur le rendement du courant

INTRODUCTION

DÉFINITION. — D'après la deuxième loi quantitative de Faraday, 96.540 coulombs mettent en liberté un équivalent gramme d'ion du métal en solution. J'entends, par conséquent, par rendement du courant, le rapport entre le poids de chrome *métallique* déposé à la cathode *réellement* et celui qui aurait dû se former par suite du passage dans le bain d'une quantité d'électricité déterminée.

Le calcul se faisait suivant la relation

$$96540 - \frac{52}{3}$$
$$N - X$$

N étant le nombre de coulombs consommés au cours de l'opération.

Comme il ressort de la relation que je viens de citer, j'ai considéré le chrome dans mes calculs comme trivalent, puisque mon bain de départ est constitué par une solution de sulfate chromique.

La mesure pratique du rendement se faisait de la façon suivante. Avant le commencement de chaque électrolyse, je déterminais le poids des cathodes utilisées. Je plongeais ensuite l'une d'elles dans le bain. Tous les quart-d'heure ou demi-heure, suivant que je travaillais avec de fortes ou faibles densités de courant, j'arrêtais l'électrolyse pour changer mes cathodes. Le chrome déposé sur les cathodes fut ensuite lavé à l'eau distillée et desséché à l'étuve. Je faisais alors une deuxième pesée et la différence entre celle-ci et la première me donnait le poids du chrome obtenu.

J'ai limité la durée de chaque électrolyse dans le cas où j'opérais avec de hautes densités de courant parce que le dépôt de chrome était après ce laps de temps en quantité suffisamment grande pour ne pas entraîner des erreurs de pesées trop fortes.

J'ai effectué les pesées à l'aide d'une balance dont la précision était de l'ordre d'un dixième de milligramme. Comme le poids de chrome était chaque fois de trois à quatre déci-

grammes, je peux donc compter sur une approximation de

$$\frac{1}{3} 10^{-3} \quad \text{à} \quad \frac{1}{4} 10^{-3}$$

Le rendement en chrome est fonction de plusieurs facteurs.

Ces derniers sont :

a) La densité du courant, c'est-à-dire l'intensité par unité de surface exprimée en ampères par décimètre carré.

b) La concentration du bain, c'est-à-dire le poids de chrome contenu dans la solution. Suivant les valeurs de *a)* et *b)* il se déposera à la cathode, soit du chrome métallique, en quantités plus ou moins fortes, soit du chrome mélangé de produits secondaires seulement.

Pour des explications plus amples à ce sujet, voir les chapitres traitant les conditions d'obtention d'un dépôt métallique adhérent.

c) La température : Dans mon cas, j'ai tenu compte de la restriction imposée par le choix même de l'électrolyte. Je n'ai opéré, par conséquent, qu'à la température ambiante où pour une concentration convenable, le sel violet en solution ne subit pas de transformation.

d) L'action de l'air : Le sel chromeux, à partir duquel on obtient le chrome métallique, subit de la part de l'oxygène de l'air une transformation à nouveau en sel chromique. Le rendement, par conséquent, en sera diminué.

Les facteurs *a)*-*c)* sont d'ordre tout à fait général, jouant toujours un rôle lors de l'électrolyse d'une solution saline. Le facteur *d)*, par contre, est particulier à mon cas où il s'agit d'une réduction. L'étude de ces facteurs se trouve exposée dans les deux chapitres suivants.

CHAPITRE PREMIER

a) ÉTUDE DU RENDEMENT DU COURANT EN FONCTION DE LA DENSITÉ DU COURANT

Pendant tous les essais qui suivent, je ne faisais varier qu'un seul facteur : la densité du courant.

Les autres conditions de travail dans lesquelles je m'étais placé étaient les suivantes :

1° *La concentration* du bain électrolytique fut maintenue, pendant tous les essais à la valeur de 71 grammes de chrome par litre. Cette concentration a été choisie après un certain nombre d'essais qui montrèrent qu'elle constituait une valeur convenable pour l'obtention d'un dépôt de chrome.

Je dissolvais chaque fois la quantité de sel renfermant 71 grammes de chrome dans un litre d'eau distillée que je soumettais ensuite à une filtration. Purifiée de cette façon, la solution était prête pour l'usage.

2° *La température* à laquelle j'opérais était de 18°, 22°, c'est-à-dire la température ambiante.

3° *Les anodes* étaient solubles pour ne pas laisser le bain s'appauvrir en chrome par suite de passage du courant électrique. Elles étaient constituées par des petits blocs irréguliers de chrome sensiblement pur.

4° Les cathodes étaient des fils de cuivre de $0,7 \times 100$ mm.

L'appareillage se composait de :

1° *L'électrolyseur* qui était un vase en verre, cylindrique et à fond plat de 275 cm³ de capacité.

2° *Cinq à six accumulateurs* de deux volts chacun et disposés en série qui me fournissaient le courant.

3° *Un rhéostat* de 10 ohms et un ampèrimètre de 0-3 ampères intercalés dans le circuit me permettaient de régler à volonté l'intensité du courant.

La durée de l'électrolyse variait suivant le cas. J'ai toujours cherché à obtenir un dépôt de chrome suffisamment important pour avoir une approximation de pesée convenable. Comme je l'ai fait remarquer plus haut, le dépôt de chrome variait pour chaque essai de 0,3 à 0,4 décigramme.

Les résultats obtenus en étudiant le facteur en question étaient les suivantes :

Tableau N° 1

CONCENTRATION DU BAIN	TEMPÉRATURE	DENSITÉ DU COURANT	RENDEMENT
71 gr. de chrome par litre	18° — 22°	5 ampères par dcm ²	— (oxydes)
—	—	8	— (oxydes, traces de chrome métal).
—	—	12	9,5 %
—	—	15	16 %
—	—	25	27,5 %
—	—	50	48 %
—	—	70	63 %
—	—	90	42 %
—	—	100	35 %

DISCUSSION DES RÉSULTATS OBTENUS

Le premier fait qui se dégage des résultats obtenus est la limite des possibilités d'obtention d'un dépôt purement métallique. En effet, nous voyons qu'au-dessous de 12 ampères par dcm² le dépôt cathodique est surtout constitué par des produits secondaires qui sont les oxydes.

Notre première conclusion doit donc être de ne jamais employer une densité de courant inférieure à 12 ampères par décimètre carré.

Ensuite, nous voyons d'une façon très nette que le rendement du courant croît avec les densités du courant. Il y a donc intérêt à opérer avec des densités de courant élevées. Ceci permet le dépôt rapide d'une quantité relativement considérable de chrome, ce qui présente un réel intérêt au point de vue pratique.

Il existe cependant une limite supérieure qui est de 90 ampères par décimètre-carré.

La façon dont le dépôt se présente (adhérence, structure) constitue un tout autre problème qui sera examiné dans la troisième partie du travail.

b) ÉTUDE DU RENDEMENT DE COURANT EN FONCTION DE LA CONCENTRATION DU BAIN

L'unique facteur qui variait au cours de cette étude était la concentration du bain en chrome. Il est bien entendu que la concentration *constante dans chaque essai et pendant tout l'essai* variait seulement d'un essai à l'autre.

Tous les autres facteurs sont restés constants : la densité du courant était égale à 70 ampères par dcm^2 , la température était de 18° - 22° et les cathodes des fils de cuivre de $0,7 \times 80$ mm. L'anode et l'appareillage étaient les mêmes que dans les essais précédents.

Pour l'approximation de pesées en vue de la détermination du rendement, voir p. 47.

Le tableau suivant résume les résultats obtenus de cette étude.

Tableau N° 2

DENSITÉ DU COURANT	TEMPÉRATURE	CONCENTRATION DU BAIN	RENDEMENT
70 ampères par dcm^2	$18^\circ - 22^\circ$	14,6 gr. de chrome par litre	— (oxydes, qq. cristaux métall.)
—	—	30 —	— (oxydes, cristaux métall.)
—	—	40 —	— (oxydes, cristaux métall.)
—	—	50 —	26 %
—	—	60 —	41 %
—	—	71 —	59 %
—	—	100 —	67 %
—	—	125 —	59,5 %

DISCUSSION DES RÉSULTATS OBTENUS

De même que pendant l'étude précédente nous remarquons ici qu'au-dessous d'une limite déterminée il est impossible d'obtenir à la cathode une couche de chrome pur.

En effet, une concentration de 14,6 grammes de chrome par litre ne donne à la cathode que des oxydes avec quelques rares cristaux métalliques seulement.

Pour être fixé sur la nature du dépôt, je procédais à un examen double au point de vue physique et chimique.

1° *Examen physique* : Aspect de la couche déposée qui était verdâtre, ce qui est caractéristique de l'oxyde de chrome. Le

métal pur possède, par contre, un aspect gris rappelant, suivant le cas, celui du platine ou de l'argent.

2° *Examen chimique* : Le produit obtenu à la cathode séché préalablement, fut chauffé avec du chlorure d'ammonium sec. Il y eut dégagement d'ammoniac, ce qui caractérise la présence de l'oxyde de chrome dans le dépôt.

A partir de la concentration de 50 grammes de chrome par litre seulement, le dépôt cathodique est constitué par du métal pur. Le rendement s'élève ensuite à mesure que la concentration du bain en chrome croît. Cela s'explique d'ailleurs facilement.

En effet, d'après la théorie de Nernst, la force électromotrice-minima nécessaire pour obtenir une décomposition électrolytique d'un sel quelconque, est donnée par la relation

$$E = \frac{RT}{n \times 96540} \text{Log} \frac{C}{c}$$

E est donc, par conséquent, inversement proportionnelle au logarithme de la concentration des ions métalliques dans le bain. Avec l'enrichissement de la solution en chrome, la décharge cathodique sera facilitée de ce fait et le rendement augmentera.

REMARQUE SUR LES PHÉNOMÈNES D'ÉLECTROPHORÈSE OBSERVÉS

Avant de passer aux conclusions qui se dégagent des résultats obtenus, il me semble indispensable d'attirer l'attention sur des observations faites pendant les essais avec des solutions pauvres en chrome.

En procédant à l'électrolyse d'une solution contenant 14,6 gr. de chrome par litre, j'ai pu constater l'existence sur la cathode d'une couche d'oxyde noir-vert. Cette couche se désagrégeait après quelques temps pour réapparaître ensuite de nouveau ; elle contenait alors quelques cristaux métalliques. De même l'intensité du courant ne restait pas constante non plus ; tantôt elle baissait, tantôt elle augmentait.

Ces anomalies s'interprètent par le phénomène électrochimique connu sous le nom d'électrophorèse. D'après ce phénomène, le courant électrique décharge aux électrodes, non seulement les ions métalliques, mais aussi des particules colloïdales de nature organique ou minérale.

Le cas des colloïdes organiques sera traité dans la troisième partie du présent travail, tandis qu'ici je veux m'arrêter aux colloïdes minéraux. Lorsqu'on ajoute au bain d'électrolyse un sel s'hydrolysant au contact de l'eau avec production d'un hydrate métallique colloïdal, ce dernier se dirige, grâce au phénomène d'électrophorèse, vers la cathode. Si, l'hydrate colloïdal rencontre à la cathode un dépôt métallique, il exerce

sur lui une action généralement favorable : les grains métalliques deviennent plus fins et le dépôt plus compact et lisse. Mais, il peut aussi arriver que l'hydrate métallique, une fois transporté à la cathode, n'y rencontre pas du tout un dépôt ou seulement quelques cristaux métalliques. Il entourera alors la cathode pour donner un dépôt défectueux.

Revenons à présent aux expériences mentionnées. La concentration de mon électrolyte est telle qu'il est impossible d'obtenir un dépôt convenable de chrome pur. Le produit de l'électrolyse qui recouvre la cathode est un oxyde chromique provenant de l'hydrolyse du sel chromique (phénomène d'électrophorèse). Il contient quelques cristaux métalliques. La couche d'hydrolyse fixée sur la cathode par électrophorèse est isolante et augmente la résistance ohmique : l'intensité du courant baisse. Mais, ensuite, nous constatons une nouvelle croissance de l'intensité du courant. Que se passe-t-il alors ? L'examen du produit montre qu'il contient des aiguilles de chrome métallique. Il y a probablement eu adsorption par la couche d'hydroxyde, du sel chromique avec réduction par l'hydrogène dégagé à l'état de $\text{SO}^{\circ}\text{Cr}$. La conductibilité du diaphragme formé augmente peu à peu de ce fait et a pour effet l'augmentation de l'intensité. La tension d'électrolyse augmente également et c'est alors que les quelques cristaux métalliques sont observés à la cathode. La tension de décomposition du sulfate chromeux a donc été atteinte.

Sur le conseil de M. le professeur M. Lemarchands et pour démontrer l'électrophorèse de l'hydroxyde de chrome (chargé positivement), j'ai ajouté au bain de l'acétate de soude ($5\text{--}10\text{ cm}^3$) à 1 0/0, 5 0/0 et 10 0/0.

La couche d'hydroxyde de chrome attirée a été de ce fait considérablement augmentée. Elle possédait un aspect vert noir, entourait la cathode et l'intensité, par suite de l'augmentation de la résistance, diminuait considérablement.

CONCLUSIONS

Au point de vue pratique, il est bon de souligner :

1° La teneur minima en chrome nécessaire pour obtenir un dépôt de chrome métallique pur est de 50 grammes par litre.

2° A mesure que la concentration en chrome du bain augmente, le rendement du courant augmente aussi. Il atteint son maximum entre les valeurs de 71 grammes à 125 grammes de chrome par litre.

3° Aux basses teneurs en chrome, il se forme à la cathode un hydroxyde au lieu du métal pur.

CHAPITRE II

c) L'INFLUENCE DE L'OXYGÈNE DE L'AIR SUR LE RENDEMENT DU COURANT

Il est évident que dans le cas d'une réduction électrolytique, l'influence de l'oxygène de l'air demande à être examinée.

J'indique ici les résultats d'un certain nombre d'essais que j'ai fait avec des solutions de sulfate chromique de même composition chimique tout en y appliquant des intensités de courant variables, une fois en présence de l'oxygène de l'air, une autre fois en son absence. Dans le deuxième cas, l'électrolyseur était fermé par un bouchon en liège paraffiné qui portait deux tubes, l'un amenant un courant de gaz d'éclairage, l'autre servant à évacuer le surplus de gaz.

Dans le cas où je travaillais en présence de l'air, l'électrolyseur ne portait pas de bouchon. Les cathodes étaient des plaques de cuivre de 40×55 mm.

Les autres conditions opératoires étaient les suivantes :

1° *La concentration* du bain électrolytique était de 71 grammes de chrome par litre.

2° *La température* variait entre 18° - 22° (température ambiante).

3° *L'anode* était en chrome, par conséquent, soluble.

4° *L'électrolyseur* était un vase en verre cylindrique et à fond plat de 275 cm^3 de capacité.

5° *Cinq à six accumulateurs* me fournissaient le courant. Ils étaient disposés en série.

6° *Un rhéostat* de 10 ohms et un ampèremètre de 0-5 ampères me permettait de régler à volonté l'intensité du courant.

Les résultats obtenus dans l'étude de ce facteur furent les suivants :

Tableau N° 3

CONCENTRATIONS	TEMPÉRATURE	DENSITÉ DU COURANT	RENDEMENT en présence de l'air	RENDEMENT en absence de l'air
71 gr. de chrome par litre	$18^{\circ} - 22^{\circ}$	12 ampères par dm^2	12,5 %	19 %
—	—	15 —	15,8 %	29 %
—	—	50 —	43 %	45,3 %
—	—	70 —	56 %	58,5 %

DISCUSSION DES RÉSULTATS OBTENUS

L'influence de l'oxygène de l'air s'est établie comme on pouvait s'y attendre.

Cette influence diminue quand la densité du courant croît et cela est évident puisqu'à mesure que croît la densité du courant, la quantité de sel de chrome bivalent formé augmente, alors que la valeur de l'effet d'oxydation ne doit pas sensiblement changer. Il ne dépend en effet que de la quantité d'oxygène dissous dans l'unité de temps, c'est-à-dire sa vitesse de dissolution dans le liquide.

Les résultats obtenus montrent dans quelles limites de concentration et de densité de courant il est bon de se placer pour déterminer la formation d'un dépôt de chrome métallique. Ils ne tiennent pas compte de la valeur du dépôt obtenu au point de vue de l'adhérence, de la texture, du brillant du métal déposé.

Le tracé dans l'espace du rendement en fonction des deux facteurs étudiés, semble bien montrer que les conditions optima sont réalisées pour une concentration voisine de 70 à 100 grammes par litre et une densité de courant de 70 ampères par dm^2 .

CINQUIEME PARTIE

ETUDE DES CONDITIONS D'OBTENTION D'UN DÉPÔT DE CHROME ADHÉRENT

CHAPITRE PREMIER

- a) Introduction : La formation d'un bon dépôt cathodique et les facteurs dont il dépend.*
- b) Travail préliminaire en vue du chromage.*
- c) Conditions opératoires.*
- d) Evaluation de la valeur d'un dépôt cathodique.*

CHAPITRE II

- a) L'influence de la nature de la cathode.*
- b) L'influence de la concentration du bain.*
- c) L'influence de la densité du courant.*

CHAPITRE III

En opérant avec une haute densité du courant :

- a) L'effet des colloïdes.*
 - b) L'effet de l'acidité du bain.*
 - c) L'effet du chlorure d'ammonium.*
-

CHAPITRE PREMIER

a) INTRODUCTION : LA FORMATION D'UN DÉPÔT CATHODIQUE ET LES FACTEURS DONT IL DÉPEND

Les résultats obtenus dans les chapitres précédents, s'ils fixent des limites aux conditions dans lesquelles s'effectue, avec un rendement maximum, un dépôt métallique de chrome, ne disent rien, par contre, des conditions nécessitées pour l'obtention d'un bon dépôt cathodique.

Le dépôt de chrome qu'on désire obtenir en pratique pour recouvrir les objets à protéger doit réaliser diverses qualités :

Il doit être d'abord, très fortement adhérent et résister aux actions mécaniques, physiques ou chimiques auxquelles il sera soumis.

Il doit aussi présenter un éclat tout à fait particulier au chrome et qui se différencie de celui des autres surfaces métalliques.

Dans ce qui suit, j'examine les meilleures conditions d'obtention d'un dépôt adhérent du chrome métallique.

Comme tous les dépôts électrolytiques, celui de chrome dépend de certains facteurs. Les plus importants de ces derniers sont la nature et la concentration de l'électrolyte, la densité du courant et la nature de l'électrode, c'est-à-dire la nature du métal formant ou recouvrant la cathode. La température exerce une influence remarquable sur la formation du dépôt, mais, pour les raisons déjà indiquées, je n'avais pas à l'étudier.

Passons, à présent, à l'examen de la façon dont ces différents facteurs agissent dans l'obtention d'un bon dépôt cathodique.

La plupart des électrochimistes considèrent l'apparition d'un dépôt métallique sur une cathode comme *un phénomène de cristallisation*.

En effet, il a été établi que, quelle que soit la petitesse du grain, c'est toujours sous la forme cristalline que le métal se dépose.

D'une façon générale, un phénomène de cristallisation se compose de deux parties :

a) La formation de germes cristallins.

b) La croissance de ces germes pour constituer de gros cristaux.

Dans le premier cas, le dépôt est fin et adhérent, dans le deuxième cas, il est grossier et facilement détachable.

Considérons, à présent, la surface de séparation d'un cristal, de quelques dimensions qu'il soit, et du liquide qui l'entoure. Imaginons une molécule libre au voisinage de cette surface. Deux cas peuvent se présenter alors :

1) La molécule ira s'unir à une autre molécule pour former un nouveau germe de cristallisation.

2) La molécule libre sera absorbée par la surface du cristal déjà existant, et celui-ci grossira de ce fait.

Or, quand la concentration de l'électrolyte est élevée, la probabilité de rencontre de deux molécules libres est plus grande que dans le cas d'une solution d'électrolyse diluée. La formation des germes doit être, par conséquent, favorisée, quand la concentration est élevée et l'emporte sur le développement des cristaux. La structure du dépôt sera plus fine et le dépôt lui-même plus adhérent. Il existe, cependant, une limite supérieure pour la concentration. Au-dessus de cette concentration, qui reste à rechercher, le dépôt devient pulvérulent et sans valeur pratique.

Par contre, plus la densité du courant est forte, plus on risque de former de gros cristaux. On admet généralement qu'une forte densité raréfie rapidement les ions autour de la cathode et rend de ce fait la possibilité de formation des germes cristallins moins probable. Mais, il existe aussi une densité minimum nécessaire à appliquer au bain pour pouvoir obtenir des cristaux métalliques purs. Les valeurs optima pour la densité du courant et la concentration sont, à leur tour, fonction de la nature de l'électrolyte. La pratique ne permet pas d'établir une règle générale pour la réalisation de ces valeurs optima.

La nature de la cathode elle aussi, joue un rôle important dans le processus de formation d'un dépôt métallique, une fois « acceptant » facilement le métal à déposer, et une autre fois, ne le faisant que médiocrement ou pas du tout.

J'aurai l'occasion de revenir sur le mode d'action de ce facteur, au cours de la discussion des essais faits en employant des cathodes de natures différentes.

Avant de terminer l'exposé de la façon d'agir des différents facteurs, je tiens à souligner l'importance de la tension de décomposition, cette dernière étant fonction de la nature et de la concentration de l'électrolyte surtout.

Comme je l'ai mentionné plus haut, il est inconcevable, dans le cas de transformation primaire, de provoquer la formation

d'un dépôt cathodique sans atteindre la tension de décomposition.

Mentionnons encore à la fin que certaines additions électrolytiques, elles aussi, sont en état de modifier la structure et l'adhérence du dépôt métallique à la cathode. Ainsi, par exemple, la pratique nous montre que les colloïdes interviennent dans maintes électrolyses pour favoriser le dépôt cathodique. Il s'agit notamment des électrolytes à réaction acide où le phénomène d'électrophorèse, décrit dans la quatrième partie de ce travail, propre aux colloïdes, se manifeste d'une façon évidente. Reste à savoir si, dans notre cas aussi, les colloïdes exercent cette action favorable.

En résumé, je me propose d'étudier les facteurs suivants capables d'influencer le dépôt de chrome métallique :

- 1) La concentration de l'électrolyte.
- 2) La densité de courant.
- 3) La nature de la cathode.
- 4) La nature des additions électrolytiques.

Mon problème étant d'ordre pratique, je commencerai par déterminer quelle est la nature du métal de la cathode, ou du métal qui, sur elle, doit servir de support au chrome : il est évident qu'il est tout d'abord nécessaire de connaître le métal qui « acceptera » le chrome. J'étudierai ensuite la concentration et la densité optima. Enfin, en dernier lieu, j'examinerai l'influence des additions électrolytiques qui peuvent améliorer la valeur du dépôt.

b) TRAVAIL PRÉLIMINAIRE

EN VUE DU CHROMAGE

On sait dans la pratique galvanoplastique, qu'un dépôt métallique n'est adhérent qu'à condition que la surface sur laquelle se fera le dépôt soit parfaitement propre. Il est évident que cette condition est réalisée si le dépôt de chrome est fait sur un dépôt électrolytique de cuivre tout récent.

Si le dépôt doit se faire directement sur un métal, le nettoyage préalable de la surface à recouvrir doit être parfait. Ce nettoyage comporte trois opérations :

- a) Le polissage.
- b) Le dégraissage.
- d) Le décapage.

Le *polissage* consiste à frotter l'objet servant de cathode avec du sable ou du papier veriné.

Le *dégraissage* s'effectue en faisant bouillir l'échantillon poli dans un bain de potasse caustique concentré.

Le *bain de décapage* que j'ai employé était constitué par l'acide azotique ou par l'eau régale qui dissout les oxydes et décape le métal.

La cathode fut alors soumise à plusieurs lavages à l'eau distillée. Je l'ai plongée ensuite dans le bain prêt à fonctionner.

c) CONDITIONS OPÉRATOIRES

1° *Nature des électrodes.* — Pendant tous les essais, j'ai travaillé avec des anodes solubles en chrome, la cathode étant, soit en platine, soit en cuivre. Mes essais précédents m'ont montré que le chrome peut se déposer sur le platine, d'autre part, ce dernier métal ne présente pas de phénomènes électrolytiques anormaux.

J'observerai cependant que dans les essais avec le platine comme cathode, il ne peut pas être question de déterminer un dépôt adhérent. L'adhérence doit être, *à priori*, très faible sur le platine à cause du dégagement simultané d'hydrogène.

2° *Forme de la cathode.* — Pour me placer immédiatement dans les conditions les meilleures pour l'obtention d'un bon dépôt, j'ai opéré le dépôt de chrome sur des surfaces cylindriques. Bouty a montré que la couche du métal déposé réalise une pression dirigée suivant l'axe du cylindre qui favorise évidemment l'adhérence. Quand je l'ai pu, j'ai donc déposé le chrome sur des fils cylindriques.

3° *Tension cathodique.* — Pendant tous les essais, j'appliquais au bain une tension qui dépasse celle de décomposition. C'était, d'ailleurs, la première condition à remplir.

4° *Densité du courant.* — La densité du courant a été, pour l'étude de la concentration, de 70 ampères par dm^2 . Pendant les essais où l'influence de la nature de la cathode, celle des colloïdes, de l'acidité du bain et du chlorure d'ammonium sur la marche de l'électrolyse fut examinée, cette densité du courant était de 15 ampères par dm^2 .

5° *La concentration du bain.* — La concentration du bain,

à l'exception des essais où j'ai étudié le facteur en question lui-même, était toujours égale à 71 grammes de chrome par litre.

Cette valeur de la concentration ainsi que celle de la densité du courant ont été trouvées comme les meilleures pour le rendement du courant dans les chapitres précédents.

6° *La température.* — La température à laquelle les opérations s'effectuaient était d'environ 18° (la température ambiante).

7° *L'agitation de l'électrolyte.* — Au cours de chaque essai, une agitation continue de l'électrolyte fut entretenue de manière à avoir une masse d'une composition toujours uniforme.

d) ÉVALUATION DE LA VALEUR D'UN DÉPÔT CATHODIQUE

Cette valeur dépend de l'adhérence, de l'éclat, et de la résistance du dépôt.

Adhérence. — Je n'avais aucun moyen pratique de mesurer l'adhérence. Mais, en observant que celle-ci exige :

- 1) La cohésion,
- 2) La souplesse,

j'ai acquis une idée de sa valeur en pliant les fils ou les plaques chromées, suivant des angles croissants. L'adhérence est d'autant meilleure que l'angle de pliage auquel résiste le dépôt est plus grand.

L'éclat du dépôt dépend de la finesse du grain déposé. Or, il est facile de mesurer au microscope les dimensions du grain. J'ai donc procédé, pour apprécier l'influence des divers facteurs, sur l'éclat, à la mesure des grains de chrome déposés.

Enfin, *la résistance* aux facteurs physiques, mécaniques et chimiques, a été observée qualitativement : le frottement avec des matériaux de dureté croissante, feutre, bois, métaux, donne une idée de la résistance et de la dureté de la couche. Les objets chromés ont été laissés à l'action de l'air, de l'air humide et de l'eau pendant plusieurs mois pour éprouver leur résistance chimique.

CHAPITRE II

a) L'INFLUENCE DE LA NATURE DE LA CATHODE

L'électrolyse du sulfate chromique est toujours accompagnée d'un dégagement plus ou moins fort d'hydrogène qui influe défavorablement sur la formation d'un bon dépôt métallique. L'hydrogène rend ce dernier spongieux et peu adhérent. L'action nuisible de ce facteur qui aurait compromis irrémédiablement la valeur des dépôts galvaniques se voit heureusement atténuée par la façon dont les diverses cathodes se comportent envers l'hydrogène.

L'expérience a montré que, sur certains métaux utilisés comme cathode, l'hydrogène se dégage plus facilement que sur d'autres *suivant les surtensions* qu'ils présentent envers cet ion. Les métaux se classent, d'après leur surtension, de la façon suivante : Platine : 0,080 ; Argent : 0,495 ; Nickel : 0,29 ; Cuivre : 0,415 ; Cadmium : 0,48.

Le platine platiné a la plus faible surtension. Elle se rapproche de zéro. Le plomb, par contre, possède une surtension de 0,78, tandis que le cuivre occupe une place intermédiaire avec 0,45.

J'ai fait une série d'essais en employant successivement les divers métaux usuels comme cathode. Je parlais de solutions renfermant 71 grammes de chrome par litre, tandis que la densité du courant était de 15 ampères par dm^2 . J'ai opéré à la température ordinaire avec agitation constante du bain.

Le tableau suivant indique la nature et la forme des cathodes utilisées. L'ordre du classement correspond au degré de l'adhérence.

Tableau N° 4

CONCENTRATION DU BAIN	DENSITÉ DU COURANT	Nature de la cathode	FORME
71 gr. de chrome par litre	15 ampères par dm^2	Cuivre	Fils de $0,7 \times 80$ mm.
—	—	Cuivre galvanisé	—
—	—	Laiton	Plaques de 20×50 mm.
—	—	Aluminium	Fils de $0,5 \times 100$ mm.
—	—	Platine	Fils de $0,7 \times 80$ mm.
—	—	Zinc	Plaques de 20×50 mm.
—	—	Fer	Fils de $0,5 \times 100$ mm.
—	—	Acier	—
—	—	Plomb	Fils de $0,8 \times 80$ mm.

RÉSULTATS OBTENUS

L'adhérence pour les premiers métaux était presque parfaite. Elle était sensiblement identique pour le laiton, l'aluminium et le platine.

Le dépôt sur le zinc, le fer et l'acier était cependant moins bon que sur les métaux précédents. Le chrome n'adhère pas au plomb.

Je vérifie ainsi que l'adhérence n'est pas seulement fonction de la surtension. Elle dépend, comme on le sait d'ailleurs, d'un grand nombre de facteurs.

Les résistances passives peuvent, dans certaines transformations, permettre des dépôts cathodiques qu'il semble impossible d'obtenir si on s'en tient aux surtensions. Ma moindre surprise n'a pas été de voir le platine (non platiné) se recouvrir en effet d'une couche de chrome.

Par contre, le plomb n'accepte pas le chrome malgré sa très forte surtension par rapport à l'hydrogène. C'est là la démonstration de l'influence manifeste d'autres facteurs en particulier — de la nature du métal — dont l'action mériterait d'être étudiée.

La nature physique et chimique du métal intervient donc d'une manière assez prononcée.

CONCLUSION PRATIQUE

Le chrome n'adhère pas bien au fer et à l'acier, mais, par contre, très bien au cuivre. Comme ce sont justement les objets en fer ou en acier qui demandent, en pratique, à être protégés contre l'oxydation, on devra les couvrir d'abord avec du cuivre pour les chromer ensuite.

ECLAT DU DÉPÔT DE CHROME

En examinant les meilleures conditions pour l'obtention du dépôt cathodique, j'ai pu observer que ce dernier gagnait en qualité à mesure que la solution électrolytique s'enrichissait en sel bivalent.

Le dépôt devenait plus brillant, moins spongieux et plus adhérent. En me basant sur ce fait, je conclus qu'il est indispensable de former dans le bain une certaine quantité de sel bivalent avant de commencer le chromage.

b) L'INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DU BAIN

Dans les essais qui suivent, je me suis proposé d'examiner la valeur du dépôt cathodique lorsque la concentration du bain varie. Pour des raisons mentionnées plus haut, j'ai opéré avec une densité de courant de 70 ampères par cm^2 , une anode soluble en chrome, la cathode étant un fil de platine ou de cuivre de $0,7 \times 80$ mm.

L'examen de l'adhérence et la structure du dépôt concerne seulement le cas où la cathode était en cuivre.

L'électrolyseur était un vase en verre cylindrique et à fond plat de 275 cm^3 de capacité.

Le courant me fut fourni par 4-5 accumulateurs de deux volts chacun, disposés en série. Une résistance de 10 ohms me permettait de régler l'intensité du courant. Le tableau suivant résume les résultats obtenus.

Tableau N° 5

DENSITÉ DU COURANT	CONCENTRATION	NATURE DU DÉPÔT	ADHÉRENCE	STRUCTURE
70 ampères par cm^2	10 gr. de chrome par litre	Oxydes, fort dégagement d'hydrogène.	—	—
—	14,3 —	—	—	—
—	28 —	Cristaux métalliques, oxydes, fort dégagement d'hydrogène.	—	—
—	43 —	—	—	—
—	50 —	Chrome métallique gris sombre.	Faible	Gros cristaux
—	60 —	—	—	—
—	71 —	Chrome métallique d'un gris brillant.	Plus forte	Cristallisation plus fine
—	86 —	—	—	—
—	100 —	—	—	—
—	125 —	Chrome métallique d'un gris sombre.	Plus faible que pendant les essais précédents.	Mélange de poudre métallique avec qq. gros cristaux
—	150 —	—	—	—
—	175 —	—	—	—

DISCUSSION DES RÉSULTATS OBTENUS

La texture du dépôt cathodique varie fortement avec la richesse du bain en chrome.

D'après le tableau, nous voyons que le premier dépôt métallique s'obtient à partir d'une concentration égale à 50 grammes de chrome par litre, ce qui confirme le résultat précédemment obtenu. Il est donc inutile, par conséquent, d'opérer avec des bains d'une teneur en chrome plus faible. L'aspect du dépôt à cette concentration limite est d'un gris sombre, la cristallisation grossière et l'adhérence faible.

Le meilleur dépôt a été obtenu en utilisant une concentration du bain variant entre 60-100 grammes de chrome par litre. Sa résistance au pliage et à l'usure n'était cependant pas bien grande.

Au-dessus de 100 grammes de chrome par litre, la couche de métal déposé à la cathode perd de valeur : elle est constituée alors par une poudre métallique d'une adhérence plus faible qu'auparavant.

L'expérience montre donc que les bains à utiliser en vue du chromage doivent contenir 60-100 grammes de chrome par litre.

OBSERVATIONS

1° Même dans le cas où le dépôt cathodique était purement métallique, sa surface portait de nombreuses cavités facilement décelables au microscope. Elles sont dues vraisemblablement au dégagement simultané de l'hydrogène.

2° Les particules de chrome obtenues à la cathode avaient, soit une forme ovale ou soit une forme aiguë, rappelant dans beaucoup de cas des rectangles.

(C) L'INFLUENCE DE LA DENSITÉ DU COURANT

Les expériences qui précèdent montrent que la concentration optimum est d'environ 71 gr. de chrome par litre. Partant de cette concentration, j'ai cherché maintenant à déterminer la densité de courant la plus favorable à un dépôt cathodique adhérent de chrome.

Les autres conditions d'opération restaient toujours les mêmes.

Les résultats obtenus dans cette étude furent les suivants :

Tableau N° 6

Concentration du bain	DENSITÉ DU COURANT	NATURE DU DÉPÔT	ADHÉRENCE	STRUCTURE
71 gr. de chrome par litre	1 ampère par cm^2	—	—	—
—	5 —	Oxydes	—	—
—	10 —	Métal, traces d'oxydes.	—	—
—	12 —	—	—	—
—	15 —	—	—	—
—	20 —	Métal pur brillant	Bonne	Granulation fine
—	22 —	—	—	—
—	28 —	—	—	—
—	30 —	Métal pur brillant	Plus faible	Granulation plus grossière (quel- ques gros cris- taux mélangés au dépôt fin).
—	50 —	—	—	—
—	70 —	Métal plus sombre	Très faible	Beaucoup de gros cristaux, dépôt spongieux.
—	111 —	Métal plus oxydes	—	—
—	142 —	—	—	—

DISCUSSION DES RÉSULTATS OBTENUS

La densité optimum du courant se trouve limitée entre 12 à 28 ampères par cm^2 . Au-dessus et au-dessous de ces chiffres le dépôt cathodique perd ses qualités. La finesse des grains dans les cas 4-8 était telle qu'il m'était impossible de déterminer leurs dimensions au microscope à l'aide du micromètre utilisé. En pliant la cathode ou en la frottant d'abord par un bouchon en liège et ensuite par un morceau de bois ou des pièces métalliques en laiton, cuivre, fer ou acier, le dépôt résistait assez longtemps. Il se désagrégeait partiellement à la longue en poudre métallique. Dans d'autres conditions, le dépôt métallique obtenu se défeuillette généralement.

Le dépôt spongieux obtenu en utilisant des fortes densités de courant est certainement dû au fort dégagement d'hydrogène à la cathode.

CONCLUSION

La conclusion suivante se dégage des résultats obtenus: un bain contenant 71 grammes de chrome par litre donne un dépôt de chrome adhérent en utilisant une densité du courant variant entre 12-28 ampères par dcm^2 . Il faut remarquer que cette densité ne correspond pas à la densité donnant le rendement maximum, puisque celle-ci correspond à 70 ampères par dcm^2 .

CHAPITRE III

Etude faite en vue de l'amélioration du dépôt cathodique à une haute densité du courant

INTRODUCTION

L'expérience m'a montré que l'emploi de densités de courant élevées (70 ampères par dm^2) permet d'obtenir un rendement plus grand dans un temps beaucoup plus court que les densités plus faibles (15 ampères). Ce fait présente, évidemment, un intérêt économique non négligeable et, je me suis proposé d'étudier la possibilité de l'emploi des hautes densités du courant pendant l'électrolyse du sulfate chromique.

J'ai obtenu le meilleur rendement du courant en travaillant avec des solutions contenant 71 grammes à 100 grammes de chrome par litre, tandis que la densité du courant variait entre 70-90 ampères par dm^2 . Mais, le dépôt cathodique, quoique métallique, était alors tout à fait défectueux ; formé de gros cristaux, il était très peu adhérent et portait à sa surface des nombreuses cavités dues au fort dégagement d'hydrogène.

J'ai donc entrepris des essais pour tâcher d'améliorer la valeur des dépôts obtenus avec une haute densité de courant. Ce sont ces essais que j'expose ci-dessous.

Les essais qui suivent ont donc été conduits avec la densité de courant (70 ampères par dm^2) qui m'avait fourni le rendement maximum.

a) L'EFFET DES COLLOIDES

Le courant électrique dirige vers les électrodes, non pas seulement les ions des molécules dissoutes, mais, aussi, certains corps non dissous, comme les colloïdes, par exemple. Ce phénomène est connu sous le nom d'*électrophorèse* (voir aussi pp. 51 et 52).

Or, la théorie électrochimique basée sur des nombreux faits de la pratique électrochimique attribue aux colloïdes le pouvoir de faciliter la formation d'un dépôt d'une granulation fine et adhérente. L'action bienfaisante des colloïdes se ressentirait surtout dans le cas où l'on fait usage de bains acides. Cela s'expliquerait par le fait que les micelles colloïdales absorbent les ions d'hydrogène existant dans la solution acide et se comportent alors comme si elles étaient chargées positivement. Par suite du phénomène d'électrophorèse, elles se dirigent sous l'action du courant vers la cathode pour exercer leur influence favorable sur le dépôt.

Le mécanisme de l'action des colloïdes sur le dépôt cathodique n'est pas bien connu encore, mais on peut supposer que, lorsque la matière colloïdale est arrivée dans les environs immédiats de la cathode, elle gêne par absorption continue la décharge des ions d'hydrogène et, par suite, le dégagement du gaz fortement nuisible au dépôt cathodique.

Les colloïdes organiques, d'autre part, sont plus actifs que les colloïdes minéraux. Les premiers seraient très stables et résisteraient aux actions agglutinantes des électrolytes, ce qui n'est pas le cas des colloïdes minéraux.

Tous ces faits m'ont déterminé à faire une étude de l'action des corps.

Je me suis adressé à la colle et la gélatine. J'ai opéré sur les solutions chromiques contenant 71 grammes de chrome par litre et 0,01 0/0 ; 0,1 0/0 ; 0,5 0/0 ; 1 0/0 ; 3 0/0, de ces colloïdes, les conditions optima établies précédemment étant réalisées.

A la fin de chaque essai qui durait un quart d'heure, le dépôt fut examiné de la manière habituelle (voir introduction de la troisième partie).

Les résultats de ces essais furent mauvais dans chaque cas : l'action des colloïdes fut nettement défavorable. J'ai toujours observé la formation autour de la cathode d'une masse floconneuse en même temps qu'elle se recouvrait de produits s'opposant à l'obtention d'un dépôt convenable de chrome métallique.

Contrairement à ce qui est observé pour les dépôts de cuivre (en particulier), les colloïdes utilisés n'améliorent pas, mais gênent, au contraire, l'obtention d'un bon dépôt cathodique de chrome.

b) L'EFFET DE L'ACIDITÉ DU BAIN

L'expérience industrielle a montré que l'acidification d'un bain électrolytique de sulfate de zinc conduit à la possibilité de l'emploi de densités de courant plus élevées, et, aussi, à un rendement meilleur. Le zinc étant un métal dont les propriétés ne s'éloignent pas trop de celles de chrome, j'espérais obtenir une amélioration de mon rendement et peut-être de l'éclat du dépôt.

J'ai donc utilisé des bains électrolytiques renfermant 71 gr. à 75 gr. de chrome par litre, auxquels j'ai ajouté des quantités d'acide sulfurique réalisant les concentrations en SO_4H^2 de : (0,01 0/0 ; 0,1 0/0 ; 0,5 0/0 ; 1 0/0 ; 2 0/0 ; 4 0/0 ; 5 0/0 et 10 0/0).

L'électrolyseur était un vase en verre, cylindrique et à fond plat de 275 cm³ de capacité, l'anode en chrome, la cathode en cuivre (fils de $0,7 \times 100$ mm. ou des plaques de 20×40 mm.) et la densité du courant de 70 ampères par dcm².

Les opérations ont eu lieu à la température ambiante. A la fin de chaque essai, qui durait un quart d'heure à vingt minutes, je procédais à l'examen habituel du dépôt cathodique obtenu.

Les résultats de cette étude ne répondirent pas du tout à mon attente. Le dégagement d'hydrogène fut très fort et le dépôt de chrome défectueux. Dans le cas où le bain électrolytique était à concentration faible en acide sulfurique (0,1 0/0 ; 0,1 ; 0,5 0/0 ; 1 0/0 ; 2 0/0), je pus constater à la cathode la présence d'une couche de chrome. A mesure que la concentration du bain en acide s'élevait, la couche de chrome déposée allait en diminuant pour disparaître presque totalement quand la concentration en acide atteignait la valeur de 10 0/0.

Enfin j'ai observé qu'après les différents essais (surtout après ceux où je travaillais avec des concentrations élevées en acide sulfurique), la cathode en cuivre devenait cassante.

L'essai précédent s'inscrit contre l'emploi d'un bain acide pour l'obtention d'un bon résultat. Le fait est surprenant, car le chrome est un métal qui résiste bien aux acides. Peut-être faudrait-il chercher la raison de cet échec dans l'obtention d'un dépôt de chrome actif qui agirait énergiquement sur l'acide du bain. En tout cas, l'expérience montre que la pratique du chromage ne doit pas utiliser des bains acides.

c) L'EFFET DU CHLORURE D'AMMONIUM

Les électrochimistes, en faisant des recherches en vue de l'obtention de fer électrolytique, ont pu constater que le chlorure d'ammonium exerçait une action favorable sur le dépôt cathodique.

Le chrome rappelant par beaucoup de ses propriétés le fer, j'ai fait des essais avec des solutions de chlorure d'ammonium à 0,5 0/0, 2 0/0, 5 0/0 et 10 0/0, que j'ajoutais au bain électrolytique dans les faibles proportions de 0,1 0/0 ; 1 0/0 ; 1,5 0/0 et 2,5 0/0.

Les conditions opératoires étaient exactement les mêmes que celles des expériences précédentes, les conditions optima étant réalisées.

L'examen du dépôt cathodique à la fin de chaque essai m'a permis de constater une amélioration sensible de la couche de chrome déposée. Le meilleur résultat a été obtenu en utilisant un bain de sulfate chromique renfermant 0,06 0/0 de chlorure d'ammonium. *Il y a donc intérêt à faire des additions de chlorure d'ammonium au bain au cours de l'opération de chromage.*

Cependant, malgré l'amélioration provoquée par le chlorure d'ammonium, le dépôt cathodique obtenu en utilisant une densité du courant de 70 ampères par dm^2 était de beaucoup inférieur à celui obtenu en employant une densité de courant égale à 15 ampères par dm^2 .

CONCLUSIONS

L'influence des différents facteurs qui permettent, pour certains métaux, une amélioration du dépôt cathodique — en particulier l'addition de colloïdes, l'augmentation de l'acidité des bains — a été examinée. L'expérience, dans les conditions où je l'ai tentée, m'a montré que dans le cas du chrome, cette influence est nettement défavorable. Il ne reste donc en pratique qu'à enregistrer cet échec dans les cas observés et peut-être de continuer des études dans ces diverses voies en examinant en détail l'action de chaque facteur (addition de colloïdes différents, acidification par d'autres acides que l'acide sulfurique, action d'autres sels que le chlorure d'ammonium, etc.). Par contre, l'addition de chlorure d'ammonium au bain a réalisé, comme pour les dépôts cathodiques de fer, une amélioration du dépôt de chrome. Cette amélioration n'est

cependant pas suffisante pour que le résultat obtenu ainsi soit comparable avec celui que permet d'obtenir une plus faible densité de courant. Celle-ci semble rester le facteur important d'une bonne réussite.

REMARQUE

L'étude du rendement du courant et du dépôt cathodique en fonction des différents facteurs a été faite aussi en utilisant une anode insoluble. Cette dernière était un fil de platine de $0,7 \times 80$ mm. ou une plaque de 40×60 .

Les résultats des essais étaient sensiblement les mêmes que dans le cas des anodes solubles, à condition que l'on ne laissât pas le bain s'appauvrir en chrome (limite inférieure : 60 gr. de chrome par litre).

De ce fait, il me semble inutile de les exposer de nouveau.

SIXIEME PARTIE

ESSAIS EN VUE DU CHROMAGE PRATIQUE

CHAPITRE PREMIER

a) Introduction : conditions du chromage électrolytique.

Essais pratiques

b) Travail préliminaire.

c) Le chromage proprement dit.

d) Résultats obtenus.

CHAPITRE II

Conclusions

CHAPITRE PREMIER

a) INTRODUCTION : CONDITIONS DU CHROMAGE ÉLECTROLYTIQUE

Dans les chapitres précédents, j'ai étudié les conditions d'obtention d'un dépôt adhérent de chrome à partir d'une solution aqueuse de sulfate chromique violet.

Je les résume ci-dessous :

a) *La concentration du bain* doit être 71 gr. à 100 gr. de chrome par litre.

b) *La densité du courant* doit varier entre 12-28 ampères par dm^2 .

c) *La température* doit rester voisine de 18° (ambiante).

d) *La cathode de cuivre* est celle qui fournit le meilleur dépôt de chrome.

e) *Une réduction* partielle du sulfate chromique en sulfate chromeux avant le commencement du chromage proprement dit.

f) *Des additions* au bain de *chlorure d'ammonium* (le bain doit contenir 0,05 0/0 de chlorure d'ammonium).

g) *Pour éviter l'appauvrissement* du bain en chrome, il faut employer des *anodes solubles* en chrome.

Ces conditions, une fois déterminées; je me suis proposé d'appliquer les résultats trouvés au chromage d'échantillons de forme et de dimensions différentes : vis, clefs, pointes, plaquettes de fer. J'étais, par conséquent, en présence de la partie la plus délicate du procédé de protection dont je m'occupe : formes irrégulières, creux, parties saillantes.

L'opération du chromage se compose de trois parties :

1° Le nettoyage préalable des échantillons choisis.

2° Le cuivrage de la cathode.

3° Le chromage proprement dit.

Les parties 1° et 2° constituent le travail préliminaire de l'opération.

b) TRAVAIL PRÉLIMINAIRE

Le nettoyage des cathodes est une opération qu'on sait fort bien effectuer dans la technique courante du nickelage et du chromage actuel.

Je ne m'y attarderai point.

J'indique seulement les diverses opérations dans l'ordre où elles ont été effectuées.

1° Polissage au papier verre ou au feutre.

2° Dégraissage avec une solution concentrée de potasse caustique bouillante.

3° Dissolution des oxydes et décapage dans l'eau régale.

4° Lavage à l'eau distillée.

J'ai effectué le cuivrage suivant les indications données par Fritz Förster, dans son ouvrage : *Electrochemie Wässriger Lösungen* (p. 495).

A la fin de l'opération, l'objet cuivré fut plongé pendant un quart d'heure à vingt minutes dans un récipient contenant de l'eau distillée. Lavé et débarrassé ainsi de matières provenant du bain de cuivrage, l'échantillon était prêt pour le chromage.

c) LE CHROMAGE PROPREMENT DIT

a) *Préparation de la solution de sulfate chromique.* — Le sulfate de chrome violet utilisé était le sel pur cristallisé des Etablissements Poulenc ou Gignoux Frères et Barbezat. J'en pesais 530 gr. (quantité du sulfate correspondant à 71-75 gr. de chrome) que je dissolvais dans un litre d'eau distillée. Quand la dissolution était complète, je filtrais le liquide dans le récipient d'électrolyse. C'est la solution ainsi purifiée que j'ai électrolysée dans les conditions décrites précédemment.

b) *La densité du courant* admise sur la cathode était de 12-15 ampères par dm^2 de surface de cathode. *La tension* appliquée au bain était toujours telle qu'elle permettait d'atteindre le minimum de la tension de décomposition que mon électrolyse nécessite.

Le courant électrique fut fourni par des accumulateurs placés en série.

Pour pouvoir régler l'intensité du courant, j'ai utilisé une résistance de 10 ohms et un ampèremètre de 0-5 ampères branchés en série dans le circuit. Une agitation continue fut

entretenu pendant l'opération pour éviter l'appauvrissement du bain en chrome aux alentours de la cathode.

c) *La température* à laquelle j'opérais variait entre 18°-22°.

d) *L'électrolyseur* était, soit un récipient en verre, cylindrique, à fond plat de 275 cm³ de capacité ou soit un récipient conique également en verre, à fond plat, et de 600 cm³ de capacité.

e) *L'anode* était en chrome. Sa dissolution maintenait sensiblement constante la concentration du chrome dans l'électrolyse.

La distance entre les deux électrodes était de 6-8 cm. L'opération s'effectuait sans diaphragme de la façon suivante :

Tout d'abord, je plongeais dans le bain électrolytique deux plaques de platine de 60 × 40 mm. (les électrodes) auxquelles j'appliquais une densité de courant de 15 ampères à 20 ampères par dcm².

Il se formait ainsi dans le bain du sulfate chromeux. Cette opération finie, je plongeais dans l'électrolyte l'échantillon à chromer (la cathode) et l'anode en chrome. J'ajoutais alors dans le bain du chlorure d'ammonium, dans la proportion de 0,06 0/0.

f) *La durée de l'électrolyse* était de vingt minutes à une demi-heure.

Ce mode opératoire fut répété pour tous les échantillons cuivrés.

d) RÉSULTATS OBTENUS

L'opération du cuivrage s'est effectuée sans aucune difficulté et j'ai pu toujours obtenir un excellent dépôt de cuivre fin, très adhérent et uniformément réparti sur la pièce en fer, ce qui m'a été confirmé par l'examen à la loupe ou au microscope.

D'autre part, le chrome adhérait bien au cuivre, de sorte que ce dernier métal remplit parfaitement le rôle qui lui a été désigné.

Il est, par conséquent, inutile et peu économique de s'adresser au nickelage pour faciliter l'adhérence du chrome au fer.

Le dépôt de chrome possédait un éclat métallique. Son aspect se rapproche, soit de celui du platine, soit de celui de l'argent suivant le cas.

Les meilleurs résultats ont été obtenus avec des échantillons à contours réguliers. Les parties creuses ou les parties saillantes se prêtent moins au chromage. J'ai pu néanmoins obtenir dans plusieurs cas un succès complet.

Le dépôt métallique obtenu est très adhérent et dur.

Il est cependant possible de le faire disparaître si on insiste trop au polissage mais, dans les mêmes conditions, il résiste au frottement mieux que le nickel.

Les procédés actuels de chromage permettent d'obtenir — si j'en crois les indications données par leurs auteurs — un brillant parfait du dépôt de chrome. Il est vrai que je n'ai pas fait une étude spéciale du polissage des pièces que j'ai chromées, mais je n'ai pas pu réaliser — surtout par électrolyse directe — le brillant des pièces d'automobiles que j'ai pu voir circuler dans la ville. Cette question resterait à mettre au point.

Parmi les difficultés rencontrées au cours du chromage, j'insiste sur celle résultant du fait que le métal à déposer ne se répartit pas uniformément quand il s'agit de surfaces planes.

La partie exposée en face de l'anode se chrome mieux que celle qui ne l'est pas.

Pour remédier partiellement à cet inconvénient, il est nécessaire de réaliser deux conditions :

1° Tourner de temps en temps la face de la cathode pour que ses deux parties reçoivent directement le courant qui sort de l'anode.

2° Entretenir une agitation continue pour ne pas laisser les environs de la cathode s'appauvrir en chrome.

Grâce à l'agitation, la diffusion des ions métalliques ainsi que leur répartition régulière dans le bain sont facilitées.

Parfois aussi il se forme sur la partie tranchante de l'échantillon une croûte de chrome constituée par de gros cristaux et présentant des cavités dues vraisemblablement à l'occlusion de l'hydrogène dans le métal.

Il m'a été impossible d'établir la cause de la formation de cette croûte, étant donné que dans plusieurs autres expériences exécutées dans les mêmes conditions, je n'ai pas obtenu ce dépôt défectueux.

Au cours des opérations, j'ai pu observer que, pour arriver à un bon résultat, il fallait que la cathode ne soit pas soumise à des chocs ou des vibrations.

Le rendement du courant obtenu était en moyenne de 25 0/0. Il est défini p. 46.

La détermination pratique du rendement se faisait de la façon suivante :

L'échantillon cuivré était pesé à l'aide d'une balance de précision avant le commencement du chromage et après celui-ci.

La précision de la balance utilisée était de l'ordre de 10^{-3} .

CHAPITRE II

CONCLUSIONS

J'ai pu en partie mettre au point un procédé de chromage qui diffère beaucoup des procédés en usage à ce jour.

Au point de vue scientifique, j'ai pu montrer que :

1° Le dépôt du chrome métallique ne s'effectue qu'à partir des sels chromeux.

2° Les sels chromiques agissent comme dépolarisants sur l'hydrogène cathodique.

3° Le dépôt direct du chrome des sels chromiques sur une cathode métallique est impossible.

La détermination de la tension de décomposition des sels chromiques, celle de la différence de potentiel chrome métal/sel chromeux m'a permis de constater que le chrome se place dans l'échelle des tensions entre le fer et le zinc. La détermination du potentiel Cr/Cr^{++} montre que cette différence de potentiel varie beaucoup suivant l'état du chrome qui forme l'électrode. Il est possible que la valeur que j'ai obtenue ($-0,43$) ne soit pas encore la valeur maxima.

J'ai montré que cette détermination devait s'effectuer avec des précautions spéciales — électrolyte à anion peu oxydant et utilisation d'un diaphragme — et que l'état du chrome métal formant la cathode se modifiait avec le temps. Il devient de plus en plus actif en même temps que l'électrolyse se poursuit.

La recherche de la valeur du dépôt cathodique de chrome m'a amené à conclure que la nature physique et chimique du métal sur lequel s'effectue un dépôt intervient dans la possibilité même du dépôt. D'autres facteurs encore qui n'ont pas été mis en évidence jouent également un rôle. Les idées admises jusqu'ici n'expliquent pas tous les résultats expérimentaux que j'ai obtenus.

Au point de vue pratique :

La recherche théorique des conditions de dépôt du chrome, de ses solutions, a confirmé pleinement l'idée qui avait guidé ma thèse, à savoir que l'utilisation de l'acide chromique comme électrolyte était un non-sens. Le chrome ne se dépose directement que des sels chromeux.

J'ai établi de plus que les conditions pratiques d'obtention d'un bon dépôt métallique ne cadrent malheureusement pas avec les conditions de rendement maxima de l'électrolyse : j'ai établi les limites entre lesquelles on peut obtenir un résultat pratique.

J'ai recherché l'influence des divers facteurs sur la valeur du dépôt de chrome et j'ai pu constater que le chrome diffère, pour ses conditions de dépôt, assez sensiblement des autres métaux. Le meilleur processus consiste à opérer le dépôt sur le cuivre ou sur un dépôt de cuivre.

La comparaison entre les conditions d'opération, les résultats obtenus par le procédé que m'avait conseillé d'utiliser M. le professeur M. Lemarchands et le procédé classique était intéressante à faire. J'ai dressé un tableau résumant les différences des deux « *modus faciendi* ». On le trouvera ci-dessous.

T A B L E A U N° 7

LE CHROMAGE ACTUEL		LE CHROMAGE ETUDIE
1 ^o) Nature de l'électrolyte	Acide chromique CrO_3	Sulfate de chrome violet Cr^{+++} . <i>Conséquence</i> : Economie de moitié du courant consommé
2 ^o) Densité du courant	10 — 25 ampères par dm^2	12 — 15 ampères par dm^2
3 ^o) Anode	Plomb, Fer. <i>Conséquence</i> : Additions de la matière première au bain pour éviter son appauvrissement au cours de l'opération. Gros inconvénient.	Anode soluble en chrome. <i>Conséquence</i> : J'évite ainsi automatiquement l'appauvrissement du bain en chrome. La dissolution de l'anode a lieu, la dépolarisation est totale, je me place de ce fait dans les conditions optima pour obtenir le rendement maximum.
4 ^o) Température	Température d'environ 50° <i>Conséquence</i> : Frais supplémentaires de chauffage. Installations spéciales pour porter et maintenir le bain à cette température.	Température ordinaire
4 bis) Hygiène	La température utilisée provoque l'apparition des vapeurs toxiques. <i>Conséquence</i> : Une installation spéciale est nécessaire pour leur évacuation d'où une source de frais nouveaux.	Les sels de chrome ne possèdent pas de toxicité
5 ^o) Métal intermédiaire	NICKEL <i>Conséquence</i> : Opération délicate et coûteuse. Le nickel se détache à la longue.	CUIVRE <i>Conséquence</i> : Opération commode et moins chère Bonne adhérence du cuivre
6 ^o) Durée de l'électrolyse	Quelques minutes. <i>Conséquence</i> : couche de chrome protectrice extrêmement mince.	Vingt minutes
7 ^o) Rendement du courant	9 o/o — 18 o/o	25 o/o en moyenne

BIBLIOGRAPHIE

- (1) PLACET : Compt. rend. 115, p. 945 (1892).
PLACET et BONNET : Brev. angl. 19.344, 22.854, 22.855, 22.856 ; brev. amér. 526.114 ; brev. allem. 66.099.
VOISIN : Rev. Métallurgie 7, p. 1.137 (1910).
NEUMANN : Z. Electrochem. 5, p. 666 (1901).
CARVETH et MOTT : Abegg : Handbuch der anorg-chemie : 4, p. 28 (1921).
LIEBREICH : Z. Electrochem 29, p. 208 (1923) ; 30, p. 186 (1924) ; 32, p. 264 (1926).
HARRING et BARROW, SARGENT : Rev. Prod. Chim. 1, pp. 1-7 (1928).
 - (2) TECHNOLOGICAL Paper of the Bureau of Standards, n° 346, Washington, 1927.
 - (3) FRYDLENDER : Rev. Prod. Chim. 1, pp. 1-9 (1928).
 - (4) EON (France) ; P. Wright au Meeting de l'Electroplater's and Deposit. Technological Society, Londres, 21. XII. 1927. (Technique Moderne, 471 (1927).
 - (5) NEUMANN, CARVETH et MOTT : Dans Abegg : Handbuch der anorg. chemie 4, pp. 27-28.
 - (6) URBAIN et SENECHAL : Introduction à la chimie des complexes.
 - (7) HITTOFF : Z. Phys. Chem. 25, p. 729 (1898) ; 30, p. 481 (1899) ; 34, p. 385 (1900).
MUTHMANN et FRAUNBERGER : Bayr. Akad., p. 201 (1904).
RATHERT : Z. Phys. Chem. 86, p. 567 (1914).
-

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
Introduction	9
 PREMIÈRE PARTIE 	
Etude de la théorie du chromage électrolytique	15
INTRODUCTION : Choix de l'électrolyte	16
 CHAPITRE PREMIER 	
La différence de potentiel en chrome solution sulfate chromique et entre chrome-solution sel chromeux	17
 DEUXIÈME PARTIE 	
L'examen des conditions spéciales de l'application de la méthode de recherche des points de décomposition à la connaissance de la tension de décharge des ions de chrome bi et trivalents	27
 TROISIÈME PARTIE 	
Mesure des tensions de décomposition des sels de chrome tri et bivalents	33
 CHAPITRE PREMIER 	
Méthode de Max Le Blanc	35
 CHAPITRE II 	
La détermination de la tension électrolytique de décomposition du sulfate chromique	37
 CHAPITRE III 	
La détermination de la tension de décomposition cathodique du sulfate chromeux	41

QUATRIÈME PARTIE

Etude du rendement du courant dans l'électrolyse du sulfate de chrome.....	45
INTRODUCTION.....	46

CHAPITRE PREMIER

a) Etude du rendement du courant en fonction de la densité du courant.....	48
b) Etude du rendement du courant en fonction de la concentration du bain.....	50

CHAPITRE II

c) L'influence de l'oxygène de l'air sur le rendement du courant.....	53
---	----

CINQUIÈME PARTIE

Etude des conditions d'obtention d'un dépôt de chrome adhérent.....	55
--	-----------

CHAPITRE PREMIER

a) INTRODUCTION : La formation d'un dépôt cathodique et les facteurs dont il dépend.....	56
b) Travail préliminaire en vue du chromage.....	58
c) Conditions opératoires.....	59
d) Evaluation de la valeur d'un dépôt cathodique.....	60

CHAPITRE II

a) L'influence de la nature de la cathode.....	61
b) L'influence de la concentration du bain.....	63
c) L'influence de la densité du courant.....	64

CHAPITRE III

Etude faite en vue de l'amélioration du dépôt cathodique à une haute densité du courant.....	67
---	-----------

En opérant avec une haute densité du courant :

a) L'effet des colloïdes.....	67
b) L'effet de l'acidité du bain.....	69
c) L'effet du chlorure d'ammonium.....	70

SIXIÈME PARTIE

Essais en vue du chromage pratique.....	73
--	-----------

CHAPITRE PREMIER

a) INTRODUCTION : Conditions du chromage électrolytique..	74
---	----

Essais pratiques :

b) Travail préliminaire.....	75
c) Le chromage proprement dit.....	75
d) Résultats obtenus.....	76

CHAPITRE II

CONCLUSIONS.....	78
------------------	----

Bibliographie.....	81
---------------------------	-----------

COURBES ET DIAGRAMMES

Courbe I.....	22
Diagramme I.....	24
Courbe II.....	38
Courbe III.....	42

TABLEAUX

Tableau I.....	49
Tableau II.....	50
Tableau III.....	53
Tableau IV.....	61
Tableau V.....	63
Tableau VI.....	65
Tableau VII.....	80

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

L'AUTOXYDATION

VU ET APPROUVÉ
Lyon, le 23 décembre 1929,
*Le Doyen de la Faculté
des Sciences,*
Signé: V. GRIGNARD.

LU ET APPROUVÉ
Les membres du Jury,
L. MEUNIER.
A. LEMARCHANDS.
CH. FROMAGEOT.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER
Lyon, le 23 décembre 1929,
Le Recteur de l'Académie de Lyon,
Signé: JOSEPH GHEUSI.

CAHORS, IMPRIMERIE COUESLANT (*personnel intéressé*). — 39.473

